

**KINETIK UND THERMODYNAMIK
VON NICKELRHODANID - KOMPLEXEN IN
NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGSMITTELN**

von

Franz L. Dickert

aus

Breslau

1970 № 270

**KINETIK UND THERMODYNAMIK
VON NICKELRHODANID - KOMPLEXEN IN
NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGSMITTELN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Franz L. Dickert
aus
Breslau

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. 2. 1970

Dekan:	Prof. Dr. F.Tichy
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. W.Jaenicke
Zweitberichterstatter:	Priv. Dr. H.Hoffmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1967 bis Dezember 1969 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jaenicke durchgeführt. Ich danke ihm für das Interesse und die Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegengebracht hat und für das außerordentlich gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dozent Dr. H. Hoffmann für viele anregende Diskussionen. Ebenso danke ich noch Herrn Dr. U. Nickel und Herrn Dipl.Chem. A. Seiler, die mich bei verschiedenen Problemen berieten.

Inhaltsverzeichnis:

I.	Einleitung und Problemstellung	5
II.1.	Die Methode nach J. Bjerrum	7
II.2.	Ermittlung der Bildungsfunktion und Berechnung der Bildungskonstanten	9
II.3.	Abschätzung der Fehler	14
III.1.	Relaxation und Drucksprungmethode	16
III.2.	Mechanismen und die zugehörigen Re- laxationszeiten	20
III.3.	Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven	25
III.4.	Auswertungsverfahren	26
III.5.	Kinetische Untersuchung von Nickel- rhodanid in Methanol	27
III.6.	Kinetische Untersuchung von Nickelrhoda- nid in Äthanol und einem Methanol-Cyclo- hexan-Gemisch	38
III.7.	Kinetische Untersuchung von Nickelrhoda- nid in Dimethylsulfoxid	43
III.8.	Kinetische Untersuchung von Nickelrhoda- nid in Acetonitril	45
III.9.	Kinetische Untersuchung von Nickelrhoda- nid in Dimethylformamid	48
III.10.	Kinetische Untersuchung von Nickelrhoda- nid in Methanol und Acetonitril mit dem äquimolaren Zusatz von N,N'-Dimethyläthylen- diamin	55
III.11.	Kritik der Auswertung und Fehlerbetrachtung	58
III.12	Diskussion	64
IV.1.	Experimenteller Teil; Elektrochemische Messungen	75
IV.2.	Experimenteller Teil, kinetische Messungen	79
V.	Zusammenfassung	86

I. Einleitung und Problemstellung

Seit einigen Jahren wird die Kinetik schneller Ionenreaktionen in wäßriger Lösung systematisch untersucht. Eine zentrale Bedeutung nehmen die sogenannten Relaxationsverfahren ein. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Reaktionen zu verfolgen, die im Milli- oder Mikrosekundenbereich ablaufen. Besonders hervorzuheben sind die Drucksprungapparatur (vgl. Kap. IV.2) und die Temperatursprungapparatur (1), die sich durch universelle Verwendbarkeit und einfache Bedienung auszeichnen. Die grundlegenden Untersuchungen von Eigen (2) haben gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Reaktion eines Metall-Ions mit einem Liganden die Abspaltung eines Hydratwassermoleküls aus der ersten Koordinationssphäre ist. Es läßt sich also für jedes Kation eine Geschwindigkeitskonstante für den Wasseraustausch angeben. Mit Hilfe einer einfachen elektrostatischen Abschätzung des vorgelagerten Assoziationsgleichgewichts ist es möglich, die Bildungsgeschwindigkeit eines Metallkomplexes in wäßriger Lösung vorherzusagen (3) (vgl. Kap. III.2). Wenig Informationen liegen dagegen über die Kinetik der Komplexbildungsreaktion in nichtwäßrigen Lösungsmitteln vor.

Wasser nimmt unter den anderen Lösungsmitteln keine absolute Sonderstellung ein. Es ist daher anzunehmen, daß der Grundgedanke des Assoziationsmechanismus von Eigen sich auch auf nichtwäßrige Lösungsmittel übertragen läßt. Insbesondere sollte er auf wasserähnliche, protonische Lösungsmittel wie z.B. Methanol anwendbar sein. Dies scheint auch der Fall zu sein, wie R.G. Pearson (4) bei seiner Untersuchung zur Bildung von NiSCN^+ und anderen Nickelkomplexen mit Hilfe einer "Stopped - Flow Apparatur" zeigen konnte. Sein Wert für die Austauschgeschwindigkeit des Methanols am Nickelion ist in Übereinstimmung

mit Kernresonanzmessungen (5). Pearson konnte aber mit seiner Untersuchungsmethode die Kinetik des Systems Nickelrhodanid in Methanol nicht vollständig aufklären. Er erhielt aus seinen Messungen nur den Wert für die Bildungsgeschwindigkeit von NiSCN^+ aber nicht die Dissoziationsgeschwindigkeit. Außerdem sind natürlich die beiden Geschwindigkeitskonstanten für die zweite Bildungsstufe von Interesse. Um das gesamte System zu beschreiben, ist also die Angabe von mindestens vier Geschwindigkeitskonstanten notwendig.

Die vorliegende Arbeit versucht, die Untersuchungen von Pearson weiterzuführen und ein umfassendes Bild der Kinetik der Komplexbildung eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln zu gewinnen. Das von ihm benutzte Nickelrhodanid wird auch hier verwendet, da es sich leicht wasserfrei herstellen läßt und in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln gut löst (6). Nickelrhodanid eignet sich vortrefflich für eine Untersuchung mit der Drucksprungapparatur. Das Nickelion tauscht auf Grund von Kristallfeld-Stabilisierungseffekten (7) Solvatomoleküle verhältnismäßig langsam aus, sodaß die zu erwartenden Relaxationszeiten bequem im Millisekunden-Bereich meßbar sind. Nickelrhodanid bildet in Methanol sehr stabile Komplexe, sodaß die Konzentrationsabhängigkeit bis zu kleinsten Konzentrationen untersucht werden kann. Die Änderungen der Relaxationszeiten sind verhältnismäßig groß, was eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht.

Bei der Kinetik unsymmetrischer Elektrolyte wie $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ist insbesondere von Interesse, wie das am Nickelion gebundene Rhodanidion die innere Solvathülle kinetisch verändert. Dadurch kann auch die verschiedene Größe der Gleichgewichtskonstanten für die erste und zweite Stufe gedeutet werden.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten müssen die gemessenen Relaxationszeiten (vgl. Kap.III.2) als

Funktion der Gleichgewichtskonzentrationen dargestellt werden. Um möglichst eindeutige und genaue Aussagen machen zu können, ist es also notwendig die Gleichgewichtskonstanten aller in der Lösung vorliegender Komplexe zu ermitteln. Als naheliegende Methode bietet sich die potentiometrische Titration in einer Konzentrationskette mit Silberrhodanid- Elektroden an.

Die Auswahl der zu Verfügung stehenden Lösungsmittel ist nicht allzu groß. Die Grundbedingung ist, daß die Lösungsmittel beträchtliche Donatoreigenschaften besitzen, um die Gitterenergie des festen Nickelrhodanids kompensieren zu können. Nur dann sind Salze löslich, was bei 2,2 - Elektrolyten in Lösungsmitteln mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als Wasser meistens nicht mehr gewährleistet ist. Eine zu kleine Dielektrizitätskonstante bedingt auch, daß die Ionen elektrostatisch assoziiert (3) sind. Ein zu hoher Widerstand der Lösung ist die Folge. Ein weiteres Kriterium ist, daß die Lösungsmittel extrem rein herstellbar sind und längere Zeit unzersetzt aufbewahrbar sind. So waren insbesondere die polaren Lösungsmittel Methanol, Äthanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril von Interesse. Am gründlichsten wurde das System Nickelrhodanid in Methanol untersucht.

II. Potentiometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von Nickelrhodanid in Methanol

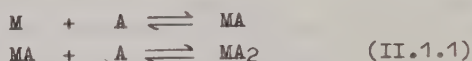
II. 1. Die Methode nach J. Bjerrum

Die Methode von Bjerrum (8) ist anwendbar bei der Untersuchung der Komplexbildung in Systemen, in denen stufenweise gebildete einkernige Komplexe nebeneinander vorliegen. Experimentell bestimmt wird die Konzentration des freien Liganden. Bei der hier interessierenden Komplexbildungsreaktion des Nickelrhodanids in Methanol

ist es naheliegend, als Indikatorelektrode eine Silberrhodanidelektrode zu verwenden.

Im folgenden wird beschrieben, wie man nach Bjerrum bei Kenntnis der jeweiligen Konzentration an freiem Liganden die Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplextypen finden kann.

Für ein Stufengleichgewicht der Art



gelten für die individuellen Bildungskonstanten der einzelnen einkernigen Komplextypen die Ausdrücke:

$$\begin{array}{l} K_1 = \frac{(MA)}{(M) \cdot (A)} \\ K_2 = \frac{(MA_2)}{(MA) (A)} \end{array} \quad (II.1.2)$$

.....

Die durchschnittliche Ligandenanzahl $\bar{n}$ pro in der Lösung vorhandenem Metallion läßt sich durch die Konzentrationen der Komplexe und des freien Metallions ausdrücken und es ergibt sich:

$$\bar{n} = \frac{(MA) + 2(MA_2) + \dots + N(MA_N)}{(M) + (MA) + \dots + (MA_N)} \quad (II.1.3)$$

Aus obigen Gleichungen folgt, daß die Bildungsfunktion $\bar{n}$ als Funktion der individuellen Bildungskonstanten und der freien Ligandenkonzentration (A) dargestellt werden kann.

$$\bar{n} = \frac{K_1(A) + 2K_1K_2(A)^2 + \dots + NK_1K_2\dots K_N(A)^N}{1 + K_1(A) + K_1K_2(A)^2 + \dots + K_1K_2\dots K_N(A)^N} \quad (II.1.4)$$

Die Bildungsfunktion $\bar{n}$ wird als Funktion von $-\log(A)$ aufgetragen. Die zugehörige Kurve heißt Bildungskurve.

II.2. Ermittlung der Bildungsfunktion und Berechnung der Bildungskonstanten

Als Anordnung zur Ermittlung der freien Rhodanidionenkonzentration des Komplexes $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ gelöst in Methanol wurde eine Konzentrationszelle mit zwei Silber-rhodanidelektroden verwendet. Indikatorelektrode und Vergleichselektrode waren durch ein feinporiges Diaphragma getrennt, um Diffusion zu vermeiden.

Bei einer Eichmessung wurde in Methanol vollständig dissoziiertes Ammoniumrhodanid vorgelegt und die den Rhodanidionenkonzentrationen entsprechenden Potentialdifferenzen gemessen. Zur Bestimmung der freien Rhodanidionenkonzentration des Komplexes $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ wurde die Elektrodenkombination in eine Nickelperchloratlösung getaucht und Ammoniumrhodanidlösung hinzugetropft. Aus der gemessenen Spannung kann mit Hilfe der Eichmessung (Abb.1) auf die freie Rhodanidionenkonzentration geschlossen werden. Die Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß ClO_4^- - Ionen nicht in der ersten Koordinationssphäre des Ni^{++} - Ions gebunden werden. Diese Annahme ist recht plausibel, da das ClO_4^- - Ion wenig Neigung zur Komplexbildung zeigt und die verwendeten Konzentrationen klein waren. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde mit Natriumperchlorat die Ionenstärke auf $3 \cdot 10^{-2}$ eingestellt und näherungsweise konstant gehalten. Die verwendete Nickelperchloratkonzentration betrug ungefähr 10^{-3} Mol/l.

Bei der Eichung und der Messung wurden gleiche Ionenstärken verwendet. Aus der Rhodanidionenkonzentration

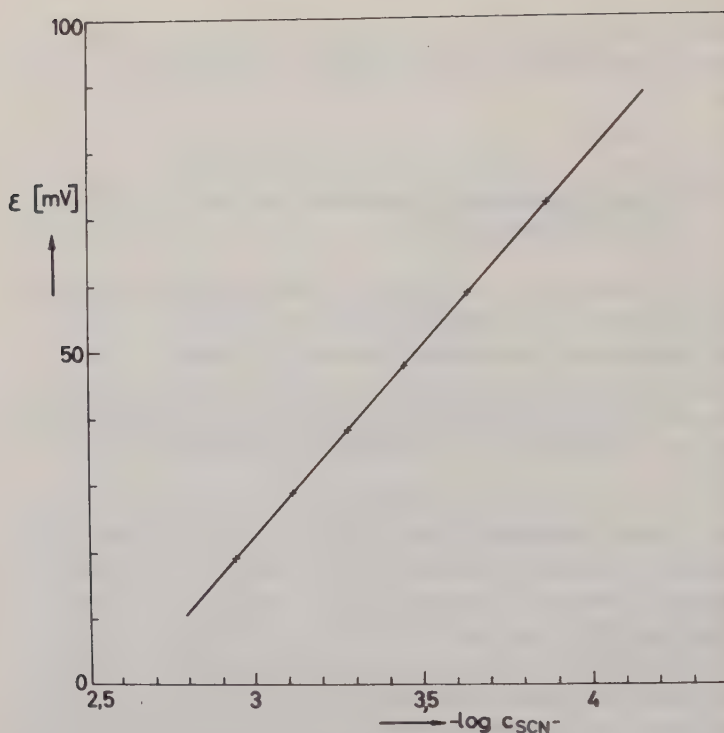


Abb. 1: Eichgerade bei 25°C und I=0,03

wird eine Potentialdifferenz bestimmt. Es folgt also, daß man bei der Untersuchung der Nickelrhodanidlösung unmittelbar die Konzentration und nicht die Aktivität der freien Rhodanidionen erhält. Für die Bildungsfunktion ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\bar{n} = \frac{c_{\text{O SCN}} - c_{\text{SCN}}}{c_{\text{O Ni}}} \quad (\text{II.2.1})$$

wobei $c_{\text{O SCN}}$ und $c_{\text{O Ni}}$ die gesamte Rhodanid- bzw. Nickelkonzentration bedeutet. c_{SCN} ist dementsprechend die freie Rhodanidionenkonzentration.

Bei Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten wird der Ausdruck II.1.4 verändert. Er wird aus Vereinfachungsgründen nur für 2 Bildungsstufen angeschrieben.

$$\bar{n} = \frac{K_1 f_{++} (A) + 2K_1 K_2 f_{++} f_{\pm}^2 (A)^2}{1 + K_1 f_{++} (A) + K_1 K_2 f_{++} f_{\pm}^2 (A)^2} \quad (\text{II.2.2})$$

K_1 und K_2 bedeuten die Gleichgewichtskonstanten, extrapoliert auf die Ionenstärke 0. f_{++} bzw. $f_{\pm}$ sind die Einzelionenaktivitätskoeffizienten des Ni^{++} -Ions und der SCN^- , NiSCN^+ -Ionen. Einzelionenaktivitätskoeffizienten haben streng genommen thermodynamisch keinen Sinn, sie werden aber aus Bequemlichkeitsgründen eingeführt. Die Produkte $K_1 f_{++}$ und $K_2 f_{\pm}^2$ stellen Gleichgewichtskonstanten bei konstanter Ionenstärke dar.

Tab. 1 Meßdaten zur Berechnung der Bildungsfunktion

EMK (mV)	c_{oSCN^-} (Mol/l)	c_{SCN^-} (Mol/l)	$\bar{n}$
164,1	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,178
153,1	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$5,47 \cdot 10^{-6}$	0,247
140,2	$3,77 \cdot 10^{-4}$	$9,18 \cdot 10^{-6}$	0,355
128,5	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,468
115,9	$6,55 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,610
100,9	$8,40 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	0,770
89,9	$9,70 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	0,872
72,2	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,993
63,0	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	1,059
50,0	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-4}$	1,145
39,2	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	1,209
27,4	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$8,04 \cdot 10^{-4}$	1,300
13,2	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	1,401
9,8	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	1,446

Die gesamte Nickelkonzentration in der Lösung betrug $1,035 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Aus der Bildungskurve können die Größen $K_1 f_{++}$ und $K_2 f_{\pm}^2$, die die Gleichgewichtskonstanten K_{1I} und K_{2I} bei konstanter Ionenstärke darstellen, gewonnen werden.

Die Ermittlung erfolgt durch Vergleich mit theoretisch aufgestellten Kurven, bis optimale Übereinstimmung erreicht ist.

Das Auffinden der individuellen Bildungskonstanten K_N wird durch folgende Näherung (8) erleichtert:

$$K_N = \left(\frac{1}{(A)} \right) \bar{n} = N-1/2 \quad (\text{II.2.3})$$

Zu Beginn der Messung bei großem Ni^{++} - Überschuß kann man annehmen, daß nur der Komplex NiSCN^+ vorliegt. Es wird deshalb versucht, den Anfang der Kurve mit folgender Funktion zu beschreiben

$$\bar{n} = \frac{K_{1I}(A)}{1 + K_{1I}(A)} \quad (\text{II.2.4})$$

Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, erfüllt der Wert $K_{1I} = 6 \cdot 10^4 \text{ l/Mol.}$ diese Bedingung. Für $\bar{n} \geq 0,6$ stimmen gemessene und berechnete Kurve nicht mehr überein. Bei den gewählten Bedingungen bleibt die Komplexbildung also nicht bei der ersten Stufe stehen. Um die gemessene Kurve vollständig beschreiben zu können, ist ein Ansatz mit mindestens 2 Gleichgewichtskonstanten notwendig. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, daß innerhalb der Fehlergrenzen die gemessene Kurve mit Gleichung II.2.2 analytisch dargestellt werden kann, wobei die Konstanten K_{1I} und K_{2I} bei 25°C folgende Werte annehmen:

$$I = 3 \cdot 10^{-2} \quad K_{1I} = (6 \pm 0,6) 10^4 \text{ l/Mol}, \quad K_{2I} = (7 \pm 2) 10^2 \text{ l/Mol} \\ T = 25^\circ\text{C}$$

Von Interesse sind natürlich auch die Werte der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Zu diesem Zweck müssen Aktivitätskoeffizienten nach der erweiterten Debye-Hückel Theorie berechnet werden. In nichtwässrigen Lösungen liegen wenig Informationen über die Größe der empirischen Ionenradien vor, so daß derartige Berechnungen mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein können.

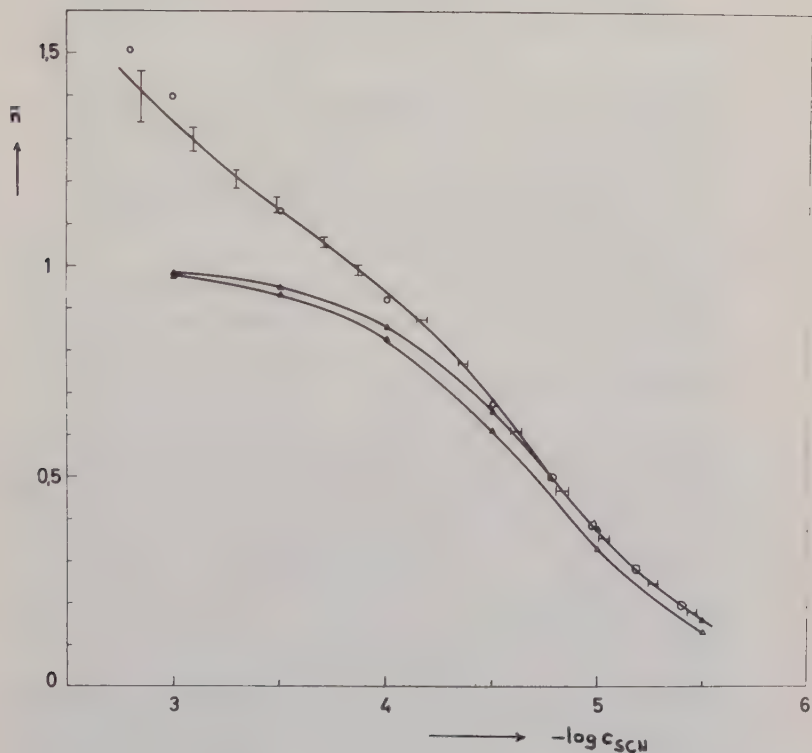


Abb.2 Bildungskurve für $\text{Ni}(\text{SCN})_2$
in Methanol bei 25°C ($I = 0,03$)
Den Kurven $\blacktriangle$ und $\triangle$ ist nur eine
Gleichgewichtskonstante zugrunde
gelegt, deren Werte sich um 10 %
unterscheiden.

Zur Berechnung der Kurve o wurden
die Werte $K_{1I} = 6 \cdot 10^4 \text{ l/Mol}$
 $K_{2I} = 7 \cdot 10^2 \text{ l/Mol}$ angenommen.

Folgende Gleichung wird für den Aktivitätskoeffizienten verwendet: (9)

$$\text{bei } 25^{\circ}\text{C} \quad \ln f_i = \frac{-z_i^2 4,39 \sqrt{I}}{1 + 0,512 a \sqrt{I}} \quad (\text{II.2.5})$$

Es wurden 5 Å für den Abstandsparameter a eingesetzt.

Mit einem gegenüber den direkt ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_{1I} und K_{2I} eventuell vergrößerten Fehler ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 bei der Ionenstärke 0:

$$\text{bei } 25^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 4,9 \cdot 10^5 \text{ l/Mol} , \quad K_2 = 2 \cdot 10^3 \text{ l/Mol}$$

II.3. Abschätzung der Fehler

Die Auswertung der Messungen ist besonders einfach, wenn bei der Eichung und der Messung exakt die gleiche Ionenstärke herrscht. Aus diesem Grund erscheint es zweckmäßig, die Ionenstärke mittels NaClO_4 möglichst hoch einzustellen, damit während der ganzen Titration Konstanz gewährleistet ist. Auf der anderen Seite empfiehlt es sich, die NaClO_4 Konzentration nicht zu groß zu wählen, um Komplexbildung von ClO_4^- in der ersten Koordinationssphäre des Nickel-Ions zu verhindern. Es muß also eine Kompromißlösung gefunden werden. Der naheliegendste Fehler bei der hier durchgeführten Untersuchung läßt sich auf die Änderung der Ionenstärke während der Messung zurückführen. Aus der Ungenauigkeit der Ionenstärke kann der Fehler, der durch die mangelnde Konstanz der Aktivitätskoeffizienten bedingt ist, berechnet werden. Nach folgender Formel wird die resultierende Ungenauigkeit bei der Potentialmessung abgeschätzt:

$$\Delta \text{EMK} = \frac{RT}{F} (\ln f_{I_1} - \ln f_{I_2}) \quad (\text{II.3.1})$$

Dieser Ausdruck ergibt sich unmittelbar aus der Nernst'schen Gleichung.

Die Größen f_{I_1} und f_{I_2} stellen die Aktivitätskoeffizienten des Rhodanidions bei der Ionenstärke 1 und 2 dar. Der Fehler kommt dadurch zustande, daß bei Eichung und Messung nicht exakt die gleiche Ionenstärke herrscht. Um Δ EMK nach Gleichung II.3.1 angeben zu können, ist es wiederum notwendig, eine theoretische Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten anzunehmen.

Im folgenden soll die Änderung der Ionenstärke bei Eichung und Messung betrachtet werden.

Bei der Eichung wurde eine Natriumperchloratlösung der Konzentration $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l vorgelegt. Durch das Zutropfen von Ammoniumrhodanidlösung wird die Ionenstärke um 10^{-3} Mol/l erhöht. Die Änderung der Ionenstärke beim Zutropfen der Ammoniumrhodanidlösung zu der Nickelperchloratlösung verläuft komplizierter.

Zu Beginn der Titration werden Rhodanidionen näherungsweise vom Nickelion quantitativ gebunden. Zweiwertige Nickelionen verschwinden und einfach geladene NiSCN^+ -Ionen entstehen. Bei Summation über alle entstehende bzw. hinzugefügte und verschwindende Ionen kann sofort bei Beachtung der oben angegebenen Näherung abgeleitet werden, daß die Ionenstärkeabnahme gleich der Konzentration der gesamten Rhodanidionen ist. Diese Überlegung gilt natürlich nur bis zu dem Punkt, an dem die gesamte Nickel- und Rhodanidionenkonzentration gleich ist.

Wenn die NiSCN^+ -Ionen quantitativ gebildet sind und weitere Ammoniumrhodanidlösung hinzugefügt wird, geht die Komplexbildung weiter und es wird teilweise $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ gebildet. Falls die Komplexbildung quantitativ wäre, würde ein einfach geladenes NiSCN^+ - Ion verschwinden und ein einfach geladenes NH_4^+ - Ion hinzugefügt werden. Die Ionenstärke würde also konstant bleiben. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ist aber bereits merklich dissoziiert, so daß beim Hinzufügen der Ammoniumrhodanidlösung die Ionenstärke zunimmt. Aus Tabelle 1 ist leicht die Ionenstärke am Ende der Titration abzuschätzen.

Die Ionenstärke zu Beginn der Titration betrug $2,7 \cdot 10^{-2}$ (NaClO_4) + $3 \cdot 10^{-3}$ ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$) also insgesamt $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Die Summation über sämtliche Ionenarten am Ende der Titration ergibt eine Ionenstärke von $3,06 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

Der Unterschied in der Ionenstärke zwischen Eichung und Messung beträgt also maximal 10^{-3} Mol/l. Hieraus kann nach Gleichung II.3.1 der Fehler in Millivolt abgeschätzt werden.

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten wird Gleichung II.2.5 verwendet. Es ergibt sich ein Fehler von 0,2 mV.

Aus dem Fehler in der Spannungsmessung läßt sich leicht der Fehler in der Bildungsfunktion nach Gleichung II.2.2. ausrechnen. Ein weiterer Fehler entsteht durch die mangelnde Konstanz der Aktivitätskoeffizienten in Gl.II.2.2 während der Titration. Diese Ungenauigkeit fällt aber nicht ins Gewicht.

Der hier abgeschätzte Fehler ist verhältnismäßig gering. Hinzu kommt eventuell eine Veränderung der Diffusionsschicht in der Glasfritte, ein geringes Driften der Elektroden von der Größenordnung 0,2 mV, eine Ungenauigkeit bei der Einwaage des NaClO_4 von vielleicht 1-2% und anderes mehr. Es wurde deshalb der Fehler etwas größer gewählt, nämlich 1 mV. Mit dieser Größe sind die in Abb.2 eingezeichneten Fehlerbalken berechnet worden. Bei kleinen Rhodanidionenkonzentrationen spielt der Fehler von 1 mV in der Potentialmessung keine Rolle. In diesem Fall ist die Größe des Fehlerbalkens durch die analytische Genauigkeit bestimmt, mit der der Nickel- bzw. Rhodanidionengehalt titriert wird.

III. Kinetische Untersuchungen mit der Drucksprungapparatur

III.1. Relaxation und Drucksprungmethode

Die Relaxationsverfahren haben sich in den letzten Jahren als universellste Methode zur Untersuchung schneller

Reaktionen bewährt. Sie sind allgemein auf Systeme anwendbar, die sich im Gleichgewicht befinden. Das Prinzip beruht darauf, daß das Gleichgewicht durch die Änderung eines äußeren Parameters wie Druck, Temperatur oder Feldstärke gestört wird. Man kann dies prinzipiell mit zwei Methoden erreichen, nämlich durch eine einmalige oder durch eine periodische Störung. Die Methode mit periodischer Störung, wie die Ultraschallabsorption, erweist sich als ex-

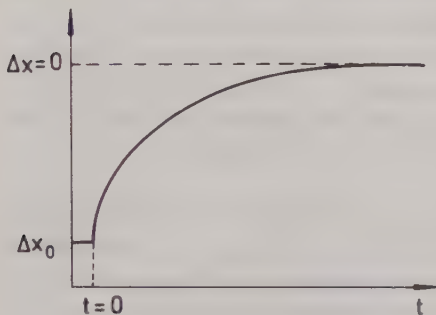


Abb. 3

perimentell un-
'stündlich, da die
interessierende
Relaxationszeit
nicht durch eine
einzige Messung
erhalten werden
kann. Vielmehr ist
es notwendig, die
Frequenzabhängig-
keit der Absorption
zu messen und aus
dem Absorptions-

maximum die kinetischen Daten abzuleiten. Wesentlich einfacher und bis zur Perfektion ausgereift ist die Methode mit einmaliger Störung, wobei besonders das Drucksprung - (10) und das Temperatursprungverfahren (1) hervorzuheben sind. Bei ihnen wird das Gleichgewicht durch einmalige Änderung des Druckes bzw. der Temperatur ausgelenkt (Abb.3). Erfolgt die Änderung schnell gegenüber der Zeit, in der sich der neue Gleichgewichtszustand einstellt, so kann man eine für das System charakteristische Relaxationszeit beobachten. Die mathematische Behandlung dieser Methode wird besonders einfach, wenn man annehmen kann, daß die Störfunktion näherungsweise rechteckförmig und die Abweichung von dem Gleichgewichtszustand klein ist. Experimentell zugänglich sind die Relaxationszeiten durch die zeitliche Verfolgung der Konzentration eines Reaktionspartners während des Störvorganges. Als In-

dikationsmethode empfiehlt sich die Messung der Leitfähigkeit oder die der optischen Absorption.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der meßbaren zeitlichen Einstellung des neuen Gleichgewichts und den interessierenden Geschwindigkeitskonstanten läßt sich für einfache Reaktionsmechanismen leicht angeben. Dies soll für die Reaktion:



gezeigt werden. Die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand sollen klein sein. Wenn c_A , c_B , c_C die Gleichgewichtskonzentrationen des Endzustandes, Δx_0 die Abweichung zur Zeit $t=0$ und Δx die Abweichung zur Zeit t ist, ergibt sich als kinetische Gleichung für die Einstellung des neuen Gleichgewichtszustandes:

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = k_1 (c_A + \Delta x) (c_B + \Delta x) - k_{-1} (c_C - \Delta x) \quad (\text{III.1.2})$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung $k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C$ und $(\Delta x)^2 \ll c_A \Delta x$, $c_B \Delta x$ vereinfacht sich Gleichung III.1.2.

$$-\frac{d\Delta x}{dt} = (k_1 (c_A + c_B) + k_{-1}) \Delta x \quad (\text{III.1.3})$$

Die Integration läßt sich leicht ausführen, und mit der Abkürzung

$$\tau^{-1} = k_1 (c_A + c_B) + k_{-1} \quad (\text{III.1.4})$$

ergibt sich:

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-t/\tau} \quad (\text{III.1.5})$$

Δx_0 ist die Konzentrationsabweichung zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Relaxationszeit τ ist also die Zeit, in der die Abweichung zum Zeitpunkt $t = 0$ auf den e -ten Teil abgeklungen ist. Es ist prinzipiell möglich, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit nach Gleichung Gl.III.1.4 die Geschwindigkeitskonstanten einer einfachen bimolekularen Reaktion anzugeben.

Das geschilderte Verfahren läßt sich auf beliebige Reaktionsmechanismen ausdehnen, doch ist die Rechnung recht umständlich.

Nach G.W. Castellan (11) kann das Berechnen der Relaxationszeiten nach einem einfachen Formalismus erfolgen. Die reziproken Relaxationszeiten $1/\tau = \lambda$ sind die Lösungen folgender Determinanten-Gleichung:

$$|r_d \delta_{dp} - \delta_{dp} \lambda| = 0 \quad (\text{III.I.6})$$

wobei r_d die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen im Gleichgewicht (Austauschgeschwindigkeiten) sind und δ_{dp} das Kroneckersymbol ist. Die Koeffizienten δ_{dp} lassen sich durch die stöchiometrischen Koeffizienten und die Gleichgewichtskonzentrationen von Reaktanden und Produkten ausdrücken.

Bei Bestimmung der Relaxationszeiten werden den Konzentrationen proportionale Größen gemessen. Bei der Drucksprungmethode ist dies meistens die Leitfähigkeit. Der Leitfähigkeitsänderung ist die Änderung des Dissoziationsgrades α proportional. Es soll nun der Zusammenhang zwischen Dissoziationsgrad- und Druckänderung untersucht werden. Besonders zu beachten ist, daß vorwiegend in organischen Lösungsmitteln der Drucksprung einen Temperatursprung zur Folge hat.

$$d\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \ln K} \right) \left[\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \right] dp \quad (\text{III.1.7})$$

Bei Berücksichtigung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes sowie einiger thermodynamischer Zusammenhänge läßt sich diese Gleichung durch meßbare Größen darstellen.

Für die Reaktion III.1.1 gilt:

$$K = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha^2 c} \quad (\text{III.1.8})$$

Bei Anwendung von

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^0}{RT} \quad (\text{III.1.9})$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{III.1.10})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{mc_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{T \alpha_p}{c_p \rho_0} \quad (\text{III.1.11})$$

wobei ΔV° und ΔH° das Reaktionsvolumen bzw. die Reaktionsenthalpie und c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck, ρ_0 die Dichte bei 0°C und α_p den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet, ergibt sich:

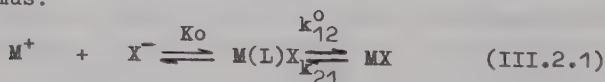
$$\frac{d \alpha}{d} = \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} \frac{1}{RT} \left(\Delta V^\circ - \Delta H^\circ \frac{\alpha_p}{\rho_0 c_p} \right) dp \quad (\text{III.1.12})$$

Bei einem Drucksprung von 20 atm. ergeben sich bei starken Komplexen relative Änderungen des Dissoziationsgrades von maximal 1 Prozent. Man sieht also, daß die eingangs erwähnte Annahme, daß die Abweichung vom Gleichgewicht klein sein soll, erfüllt ist.

Der durch den Drucksprung hervorgerufene Temperatursprung ist z.B. in Methanol bereits beträchtlich. Ein Drucksprung von 20 atm verursacht einen Temperatursprung von $0,3^\circ$. Der darauf folgende Temperaturausgleich der untersuchten Lösungen mit der Umgebung macht sich zeitlich im Sekundenbereich bemerkbar.

III.2. Mechanismen und die zugehörigen Relaxationszeiten

Wie die Untersuchungen von Eigen und Tamm (2) gezeigt haben, erfolgt die Komplexbildungsreaktion zwischen einem Kation und einem Anion nach folgendem Mechanismus:



Aus Bequemlichkeitsgründen wurde nur ein vorgelagertes Assoziationsgleichgewicht angenommen, das sich mit Diffusionsgeschwindigkeit einstellt. Kation und Anion sind durch eine Solvathülle L getrennt. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Abspaltung eines Solvatmoleküls aus der ersten Koordinationssphäre des Kations mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{12}^0 . Die Abdissoziation des Rhodanidions erfolgt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{21} . Der Ausdruck für die Relaxationszeit läßt sich mit dem eingangs erwähnten Schema von G.W. Castellan leicht berechnen, wobei die Annahme gemacht wird, daß die Einstellung des vorgelagerten Gleichgewichts schnell gegenüber der Folgereaktion ist.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{K_0 k_{12}^0 (M^+ + X^-)}{1 + K_0 (M^+ + X^-)} + k_{21} \quad (\text{III.2.2})$$

M^+ und X^- sind die Gleichgewichtskonzentrationen.

Diese Gleichung kann vereinfacht werden falls $K_0 (M^+ + X^-) \ll 1$ und man erhält denselben Ausdruck wie für eine einfache bimolekulare Reaktion (III.1.4) wenn man das Produkt $K_0 k_{12}^0$ mit der bimolekularen Bildungskonstanten k_{12} identifiziert. Die Voraussetzung ist, daß die Bruttokomplexbildungskonstante groß gegenüber der Assoziationskonstanten K_0 ist.

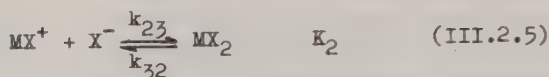
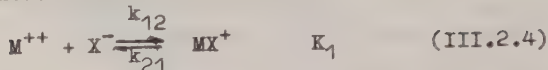
K_0 kann nach folgender Gleichung, die von Fuoss (3) angegeben wurde abgeschätzt werden:

$$K_0 = \frac{4\pi N_L a^3}{3000} \exp \frac{|z_1 z_2| e^2}{\epsilon k T a} \quad (\text{III.2.3})$$

N_L bedeutet die Loschmidt'sche Zahl, z_1 und z_2 die Ladungen der Ionen und a den Abstandsparemeter. Allerdings kann der berechnete Wert wegen der zugrunde liegenden einfachen Modellvorstellung mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein (berechnete Werte, vgl. Kap. III.12).

Für den starken Komplex MX_2 läßt sich unter der Annahme von 2 Gleichgewichten folgendes einfaches Re-

aktionsschema aufstellen:



Die beiden resultierenden Relaxationszeiten ergeben sich als die Wurzeln folgender Determinante (11):

$$\begin{vmatrix} k_{12}M^{++}X^-(1/M^{++}+1/X^-+1/MX^+) - 1/\tau & k_{12}M^{++}X^-(1/X^- - 1/MX^+) \\ k_{23}MX^+X^-(1/X^- - 1/MX^+) & k_{23}MX^+X^-(1/MX^+ + 1/X^- + 1/MX_2) - 1/\tau \end{vmatrix} = 0 \quad (III.2.6)$$

Unter den angegebenen Konzentrationen sind jedesmal die Gleichgewichtskonzentrationen zu verstehen.

Nach Einführung der Aktivitätskoeffizienten $f_{\pm}$ für das $NiSCN^+$ bzw. SCN^- -Ion und f_{++} für das Ni^{++} -Ion ergibt sich:

$$1/\tau_{1/2} = 1/2(A+B \pm \sqrt{(A-B)^2 + 4(k_{12}f_{++}M^{++} - k_{21})(MX^+ - X^-)k_{23}f_{\pm}^2}) \quad (III.2.7)$$

wobei: $A = k_{12}f_{++}(M^{++} + X^-) + k_{21}$

$$B = k_{23}f_{\pm}^2(MX^+ + X^-) + k_{32}$$

In der angegebenen Gleichung ist keine Vereinfachung bezüglich der zeitlichen Trennung der beiden Relaxationszeiten enthalten. Die beiden Reaktionen sind also gekoppelt. Der Ausdruck für die Relaxationszeiten kann vereinfacht werden, wenn die zwei Gleichgewichte entkoppelt werden, das heißt, das eine sich schnell gegenüber dem anderen einstellt.

Es ergeben sich verschiedene Ausdrücke für die langsame Relaxationszeit je nachdem, ob Reaktion 1 oder 2 den langsamen Schritt darstellt.

Für die schnelle Relaxationszeit ergibt sich jedesmal der Ausdruck III.1.4, als ob nur eine einzige bimole-

kulare Reaktion vorliegen würde. Die erklärt sich daraus, daß die Störung des schnellen Gleichgewichts in einer Zeit abklingt, in der sich das andere Gleichgewicht näherungsweise nicht verschiebt. Diese Gleichungen können leicht gewonnen werden, wenn in der Determinante III.2.6 die Geschwindigkeitskonstante der Assoziation für die langsame Stufe 0 gesetzt wird.

Die Relaxationszeit für die langsame Reaktion kann aus der Determinante III.2.6 berechnet werden, wenn man eine Zeile der Determinante mit der Austauschgeschwindigkeit für die schnelle Reaktion, $k_{12}M^{++}X^{-}$ oder $k_{23}MX^{+}X^{-}$, dividiert und den Term, der sich aus reziproker Relaxationszeit und Austauschgeschwindigkeit zusammensetzt gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt.

Falls die Bildung von MX^{+} langsam erfolgt, ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{12}f_{++}(M^{++}+X^{-}) + k_{21} - \frac{f_{++}k_{12}M^{++} \cdot MX_2(MX^{+}-X^{-})^2}{MX^{+}(MX^{+}+X^{-}+MX_2)} \quad (III.2.8)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{23}f_{\pm}^2(MX^{+}+X^{-}) + k_{32}$$

wobei die Relaxationszeit τ_1 der Bildung von MX^{+} und τ_2 der von MX_2 zuzuordnen ist.

Für den Fall, daß die Bildung von MX_2 langsam erfolgt, lassen sich folgende Gleichungen angeben:

$$\frac{1}{\tau_1} = k_{12}f_{++}(M^{++} + X^{-}) + k_{21}$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_{23}f_{\pm}^2(MX^{+}+X^{-}) + k_{32} - \frac{k_{23}f_{\pm}^2 M^{++}(MX^{+}-X^{-})^2}{M^{++} + X^{-} + MX^{+}} \quad (III.2.9)$$

Eine weitere Vereinfachung läßt sich durchführen, wenn die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 beträchtlich verschieden sind. Aus elektrostatischen Gründen ist

meistens $K_1 \gg K_2$. Bei genügend starker Komplexbildung ist dann bei nicht zu kleinen Konzentrationen MX^+ nahezu undissoziiert. Es spielt dann nur das Gleichgewicht $MX^+ + X^- = MX_2$ eine Rolle. Damit beide Gleichgewichte eine Störung von gleicher Größe erfahren, ist es notwendig, daß die zu beiden Reaktionen notwendigen Ionen in ungefähr gleicher Konzentration vorliegen. Bei der gemachten Annahme ist aber bei nicht zu kleinen Brutto-Konzentrationen die M^{++} -Ionen-Konzentrationen gegenüber den MX^+ - und X^- -Ionen zu vernachlässigen. Man kann also die Konzentrationsänderung der Ionen X^- und MX^+ allein auf die Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten K_2 zurückführen.

Für die verbleibende Reaktion III.2.5 ergibt sich die Relaxationszeit nach Gleichung III.1.4.

Es ist zweckmäßig, die Gleichgewichtskonzentrationen durch die Geschwindigkeitskonstanten und die Bruttokonzentration c auszudrücken und Aktivitätskoeffizienten einzuführen. Für den Fall $MX^+ = X^-$ folgt:

$$1/\tau = \sqrt{k_{32}^2 + 4 k_{23} k_{32} f_{\pm}^2} c \quad (\text{III.2.10})$$

Diese Gleichung liefert auch bei sehr kleinen Konzentrationen, wo die Bedingung $MX^+ = X^-$ nicht mehr gilt, den richtigen Wert für die Relaxationszeit, da dann k_{32}^2 den wesentlichsten Beitrag ausmacht.

Die Anwendbarkeit dieser Formel, also die Berücksichtigung nur einer Relaxationszeit, hängt nicht nur von den Werten der beiden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 , sondern auch von dem Reaktionsvolumen (III.1.9) der beiden Reaktionen ab. Man sollte erwarten, daß das erste Gleichgewicht ein kleineres Reaktionsvolumen als das zweite besitzt, da im ersten Fall aus einem zweifach geladenen Ion ein einfach geladenes, während im zweiten ein ungeladenes Partikel entsteht. Diese Verschwinden von Ladungen dürfte eine größere Umstrukturierung der

Lösungsmittelstruktur und so ein größeres Reaktionsvolumen bedingen.

III.3. Ermittlung der Relaxationszeiten aus den Relaxationskurven.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn nur eine Relaxationszeit gemessen wird. Sie kann leicht durch halblogarithmische Auftragung der e-Funktion gewonnen werden. Komplizierter sind die Verhältnisse, wenn 2 Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 vorliegen, die durch weniger als den Faktor 10 getrennt sind. Außerdem ist noch der Temperaturgang zu berücksichtigen, der sich als Relaxationszeit τ_3 im Sekundenbereich bemerkbar macht. Die gemessene Zeitfunktion läßt sich also folgendermaßen darstellen:

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (\text{III.3.1})$$

Die Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 sind meist klein gegenüber τ_3 , so daß im Zeitbereich der beiden kurzen Relaxationszeiten $t/\tau_3 \ll 1$ gilt.

Das heißt, die dritte e-Funktion kann in eine Reihe entwickelt werden, die bei den linearen Gliedern abgebrochen wird. Man erhält:

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 (1 - t/\tau_3) \quad (\text{III.3.2})$$

Der Temperaturgang macht sich im Zeitbereich der kurzen Relaxationszeiten als eine Gerade mit negativer Steigung bemerkbar.

Die mittlere Relaxationszeit τ_2 kann gewonnen werden, wenn die Differenz zwischen der gemessenen Kurve $f(t)$ und der Geraden $A_3(1 - t/\tau_3)$ im Zeit-

bereich von τ_2 halblogarithmisch aufgetragen wird. Zur Ermittlung der Relaxationszeit τ_1 kann man Gl. III.3.2 noch weiter vereinfachen, da τ_1 und τ_3 meist um mindestens zwei Zehnerpotenzen verschieden sind. Der Temperaturgang klingt also im Zeitbereich der schnellen Relaxationszeit praktisch überhaupt nicht ab:

$$f(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 \quad (\text{III.3.3})$$

Gesucht wird noch τ_1 , während τ_2 bereits bekannt ist. Setzt man 2 Koordinatenpunkte in Gl. III.3.3 ein und zwar in einem Bereich, in dem die erste e-Funktion bereits abgeklungen ist, so können die Konstanten A_2 und A_3 berechnet werden. Dieses Verfahren ist möglich, wenn die Relaxationszeiten mindestens um den Faktor 5 getrennt sind. Die kurze Relaxationszeit kann dann durch das halblogarithmische Auftragen der Differenz von $f(t)$ und der berechneten Kurve $A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3$ gefunden werden.

Es können mit diesem Verfahren Relaxationszeiten, die sich um mindestens den Faktor 5 unterscheiden und von vergleichbarer Amplitude sind mit einer Genauigkeit von 10 % bestimmt werden.

III.4. Auswertungsverfahren.

Die Auswertung der gewonnenen Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten wird mit einer der Gleichungen von Abschnitt III.2. ausgeführt. Es muß prinzipiell untersucht werden, welche der Gleichungen die experimentelle Kurve am besten wiedergibt. Diese Methode ist aber nur selten eindeutig durchzuführen, da die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit meistens nicht allzu groß ist. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Konzentration ist nach Abschnitt III.2. verhältnismäßig kompliziert, so daß bei entsprechenden Fehlergrenzen und nicht allzu großer Konzentrationsab-

hängigkeit der Relaxationszeit verschiedene analytische Ausdrücke den Kurvenverlauf darstellen können. Hinzu kommt natürlich die Unsicherheit in den Aktivitätskoeffizienten bei nichtwäßrigen Systemen.

Die Zuordnung der Relaxationszeiten erfolgt zweckmäßig bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten auf Grund der Konzentrationsverhältnisse der vorliegenden Ionen. Ein weiteres Hilfsmittel bei der Existenz von 2 Relaxationszeiten ist die Veränderung der Amplituden mit der Konzentration. Wichtige Analogieschlüsse lassen sich durch Vergleich mit anderen Komplexen gewinnen.

Bei Systemen mit einer Relaxationszeit, wobei nur die zweite Bildungsstufe des Komplexes MX_2 eine Rolle spielt, geschah die Auswertung nach Gleichung III.2.10, andernfalls nach Gleichung III.2.7.

Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_{21} und k_{32} erhält man durch Extrapolation von $1/\tau$ auf $c = 0$. k_{12} bzw. k_{23} ergibt sich aus angenommenen Gleichgewichtskonstanten und den Konstanten k_{21} und k_{32} . Die Gleichgewichtskonstanten wurden so lange variiert, bis Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Kurve hergestellt war.

III.5. Kinetische Untersuchung von Nickelrhodanid in Methanol.

Die Relaxationszeiten des Systems Nickelrhodanid in Methanol liegen bequem meßbar im Millisekundenbereich. Die Untersuchung wurde bei 25°C , 20°C , 10°C und 0°C ausgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab.2: Relaxationszeiten in m sec von Nickelrhodanid in Methanol bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	0°C	10°C	20°C	25°C
10^{-1}	8,0	2,95	1,1	0,69
$5 \cdot 10^{-2}$	10	3,85	1,54	0,93
$2,5 \cdot 10^{-2}$	14	5,0	1,9	1,2
10^{-2}	20,5	7,1	3,4	1,8
$5 \cdot 10^{-3}$	28	10,2	3,9	2,6
10^{-3}	55	18,5	7,7	4,2
$4 \cdot 10^{-4}$	65	24,0	9,8	6,7
10^{-4}	83	31	13,1	9,5

In Abb. 4 ist der funktionelle Zusammenhang zwischen reziproker Relaxationszeiten und der Wurzel aus der Konzentration graphisch dargestellt. Zur Ermittlung der interessierenden Geschwindigkeitskonstanten muß geklärt werden, welcher Reaktion die gefundenen Relaxationszeiten zuzuordnen sind. In Abschnitt II.2 wurde gezeigt, daß in Lösung im Wesentlichen zwei Gleichgewichte eine Rolle spielen, nämlich die erste und die zweite Bildungsstufe von Nickelrhodanid. Komplexe anderer Art, wie z.B. $\text{Ni}(\text{SCN})_4^{--}$, das tetraedische Struktur haben könnte, sind auf Grund des Elektronenspektrums auszuschließen, da nach ihm oktaedrische Symmetrie anzunehmen ist. Es ist weiterhin nicht möglich, daß Reaktionen für die gefundenen Relaxationszeiten verantwortlich sind, die zu oktaedrischen Komplexen der Struktur $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{SCN})_3^-$ oder $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{SCN})_4^{--}$ führen, da bei einem derartigen Assoziationsprozeß die Leitfähigkeit der Lösung nahe-

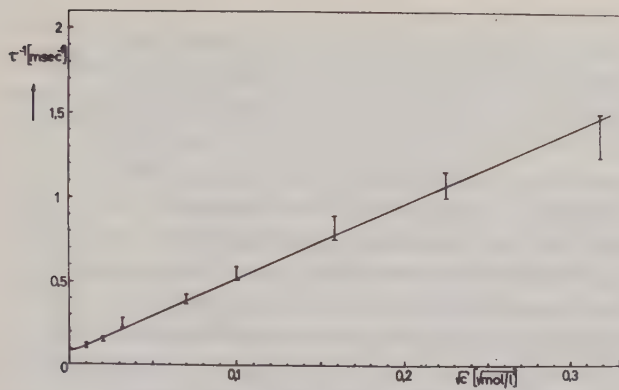


Abb. 4: Reziproke Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol bei 25°C in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Bruttokonzentration

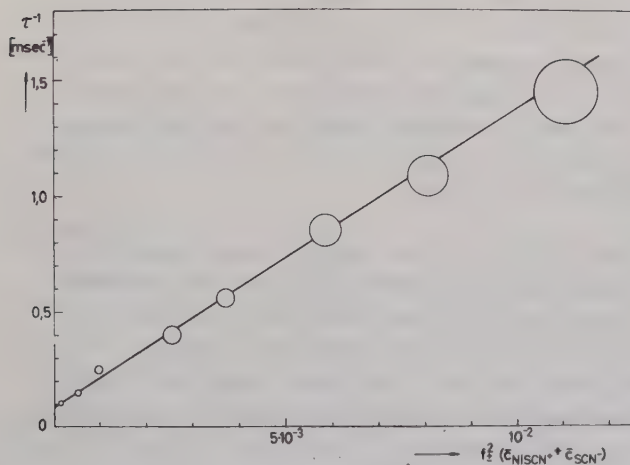
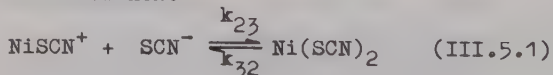


Abb. 5: Reziproke Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol bei 25°C , aufgetragen gegen das Produkt von Gleichgewichtskonzentrationen und Aktivitätskoeffizienten.

rungsweise nicht geändert wird. Höhere Rhodanidkomplexe sollten auch verhältnismäßig kleine Stabilitätskonstanten besitzen, da die Dissoziation eines Rhodanidions von einem negativ geladenen Komplex elektrostatisch sehr begünstigt ist, während der Assoziationsprozeß benachteiligt wird. Es ist also gesichert, daß bei verdünnten Lösungen von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol die gefundenen Relaxationszeiten einem der Gleichgewichte, deren Konstanten in Kap. II.2 bestimmt wurden, zugeordnet werden muß.

Berechnet man mit einer Rechenmaschine (CD 3300) aus den Gleichgewichtskonstanten und den Bruttokonzentrationen die Einzelionenkonzentrationen, so sieht man, daß im Konzentrationsbereich von 10^{-1} - 10^{-4} Mol/l die Konzentration der freien Ni^{++} -Ionen gegenüber der SCN^- bzw. NiSCN^+ - Ionen vernachlässigt werden kann. Sogar bei der Bruttokonzentration von 10^{-4} Mol/l ist die Ni^{++} -Konzentration nicht größer als 10 % der SCN^- - Konzentration. Bei sehr kleinen Bruttokonzentrationen beeinflußt ein Fehler in den Gleichgewichtskonzentrationen die Ergebnisse praktisch überhaupt nicht, da die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation den Hauptbeitrag zur Relaxationszeit liefert.

Das System $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ sollte zwei Relaxationszeiten besitzen. Experimentell können sie aber nur gefunden werden, wenn die zu beiden Reaktionen gehörenden Ionen in vergleichbarer Konzentration vorliegen. Dies ist aber nicht der Fall, wie oben ausgeführt wurde. Die gefundenen Relaxationszeiten sind der folgenden Reaktion zuzuordnen:



Die Auswertung der gemessenen Relaxationszeiten kann

mit der einfachen Gl. III.2.10 ausgeführt werden. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{32} wird unmittelbar als Ordinatenabschnitt gewonnen. Die Ermittlung von k_{23} erfolgt durch Variation von K_2 wie in Kap. III.4 beschrieben ist.

Mit Hilfe der Stabilitätskonstanten K_1 (vgl. Kap. II.2) und der von Pearson mit einer "Stopped Flow" Apparatur" gemessenen Bildungsgeschwindigkeitskonstanten $k_{12} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l/Mol.sec}$ (25°C) bei der Ionenstärke 0,05, kann die noch fehlende Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_{21} berechnet werden.

Die Extrapolation auf die Ionenstärke 0 erfolgt mit Gl. II.2.5. ($f_{++} = 0,083$ bei $I = 0,05$).

Tab.3: Geschwindigkeitskonstanten für das System Nickelrhodanid in Methanol bei verschiedenen Temperaturen extrapoliert auf die Ionenstärke 0.

	0°C	10°C	20°C	25°C
k_{12} l/Mol.sec	-	-	-	$1,45 \cdot 10^5$
k_{21} sec ⁻¹	-	-	-	0,3
k_{23} l/Mol.sec	$8,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
k_{32} sec ⁻¹	11	28	65	90

Aus den in Tabelle 3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten kann die kinetisch bestimmte Gleichgewichtskonstante K_2 berechnet und mit der thermodynamisch ermittelten verglichen werden.

Weiterhin können für die zweite Bildungsstufe die Aktivierungsparameter angegeben werden.

25°C

$$K_2 = (2 \pm 0,6) \cdot 10^3 \quad (\text{thermodynamisch})$$

$$K_2 = (1,45 \pm 0,5) \cdot 10^3 \quad (\text{kinetisch})$$

Dissoziation

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\ddagger &= 13,4 \pm 1,5 \text{ kcal} \\ \Delta S_2^\ddagger &= -4,6 \pm 4 \text{ cl} \end{aligned}$$

Assoziation

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\ddagger &= 17,1 \pm 2 \text{ kcal} \\ \Delta S_2^\ddagger &= 22 \pm 6 \text{ cl} \end{aligned}$$

Auf Grund der innerhalb der angegebenen Genauigkeit erzielten Übereinstimmung zwischen thermodynamisch und kinetisch ermitteltem K_2 kann geschlossen werden, daß die gefundenen Relaxationszeiten richtig interpretiert wurden.

Als weitere Stütze für die Deutung der gefundenen Relaxationszeiten wurde der Einfluß von zugesetztem überschüssigen Ammoniumrhodanid zum Nickelnrhodanid untersucht. Der Zusatz von Fremdelektrolyt ist nur im geringen Rahmen möglich, da die relative Leitfähigkeitsänderung um Größenordnungen abnimmt und dann kein Relaxationseffekt nachgewiesen werden kann. Als geeignet erwies sich eine 0,05 m $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ - Lösung mit dem Zusatz von 0,05m NH_4SCN . Da wie gezeigt wurde, $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ein sehr starker Komplex ist, kann man beim Zusatz von überschüssigen Rhodanidionen näherungsweise annehmen, daß $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ undissoziiert und die freie Rhodanidionenkonzentration gleich der des Zusatzes ist. Allerdings muß dann nach Kap.III.2 auf Grund der relativ hohen Ionenkonzentration der Ausdruck mit Berücksichtigung eines vorgelagerten Gleichgewichtes zur Darstellung der Relaxationszeit verwendet werden. Bei Einführung der Aktivitätskoeffizienten ergibt sich nach Gleichung III.2.2:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{1 + K_{o2} f_{\pm}^2 (\text{NiSCN}^+ + \text{SCN}^-)} \cdot \frac{K_{o2} k_{23}^0 f_{\pm}^2 (\text{NiSCN}^+ + \text{SCN}^-)}{k_{32}} \quad (\text{III.5.2})$$

k_{23}^0 bedeutet die Methanolaustauschgeschwindigkeit.

Die Gleichgewichtskonstante K_{02} für das vorgelager- te Assoziationsgleichgewicht ergibt sich nach der Theorie von Fuoss (vgl. Kap.III.12). Bei der Annahme von $6 \text{ \AA}$ für den Abstandparameter ergibt sich für den 1,1- Elektrolyten $\text{NiSCN}^+ - \text{SCN}^-$ der Wert $9,5 \text{ Mol/l}$. Als Gleichgewichtskonzentration kann nach den Aus- führungen von oben $0,05 \text{ m}$ eingesetzt werden, also unmittelbar die NH_4SCN -Konzentration. Die bimoleku- lare Geschwindigkeitskonstante $K_{02}k_{23}^0 = k_{23}$ sowie die Dissoziationskonstante k_{32} können aus Tabelle 3 ent- nommen werden. Die Aktivitätskoeffizienten werden wie üblich berechnet, hier natürlich bei der Ionen- stärke $0,05$.

Die Rechnung ergibt für die Relaxationszeit bei 20°C 1 msec . Experimentell gefunden wurde $0,85 \text{ msec}$. Bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Aktivitätsko- effizienten bei der relativ hohen Ionenstärke $0,05$ ist die Übereinstimmung als ausreichend zu bezeichnen.

Dadurch ist auszuschließen, daß die hinzugefügten Rho- danidionen unter der Bildung negativ geladener Kom- plexe gebunden werden. Dies hätte, wie bereits darge- legt, keine neue Relaxationszeit zur Folge, aber die Annahme, daß die freie Rhodanidionenkonzentration gleich der des zugesetzten NH_4SCN ist, wäre falsch. Dies hätte einen beträchtlichen Fehler nach Gleichung III.5.2 zur Folge.

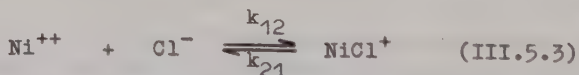
Zur Unterstützung der dargelegten Thesen wurde ein schwächerer Komplex, nämlich NiCl_2 in Methanol unter- sucht. NiCl_2 zeigt in Wasser im Gegensatz zum $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ keinen Relaxationseffekt. In Methanol dagegen läßt sich eine Relaxationszeit nachweisen, wenn auch von kleinerer Amplitude als beim $\text{Ni}(\text{SCN})_2$.

Im Gegensatz zum Nickelchlorid zeigt Nickelbromid und Nickeljodid keinen Relaxationseffekt im Bereich der Drucksprungapparatur. Die Leitfähigkeit weist da- rauf hin, daß die Jodid- und Bromid-Ionen schwächere

Tab.4: Relaxationszeiten in msec von Nickelchlorid in Methanol bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	0°C	10°C	20°C
10^{-1}	12,5	4,65	2
$5 \cdot 10^{-2}$	14,8	5,7	2,1
$2.5 \cdot 10^{-2}$	16,0	6,45	2,2
10^{-2}	18,5	7,25	2,7
10^{-3}	24,4	9,8	4
10^{-4}	-	-	8,7

Liganden als die Chloridionen sind. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Relaxationszeit beim NiCl_2 auf folgende Reaktion zurückzuführen ist:



Wäre sie der zweiten Bildungsstufe, also der Bildung von NiCl_2 zuzuordnen, so müßte bei den schwächeren Komplexen NiBr_2 und NiJ_2 eine Relaxationszeit auftreten, die der Reaktion III.5.3 entspricht. Außerdem folgt aus Gleichung III.1.4, daß wenn beim NiCl_2 und $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ die gleiche Reaktion gemessen würde, die Relaxationszeit beim Nickelchlorid kleiner sein sollte als beim Nickelrhodanid. Dies ergibt sich aus der Leitfähigkeit, die beim Nickelchlorid wesentlich größer ist. Große Leitfähigkeit bedingt große Ionenkonzentrationen, dies wiederum aber eine kurze Relaxationszeit.

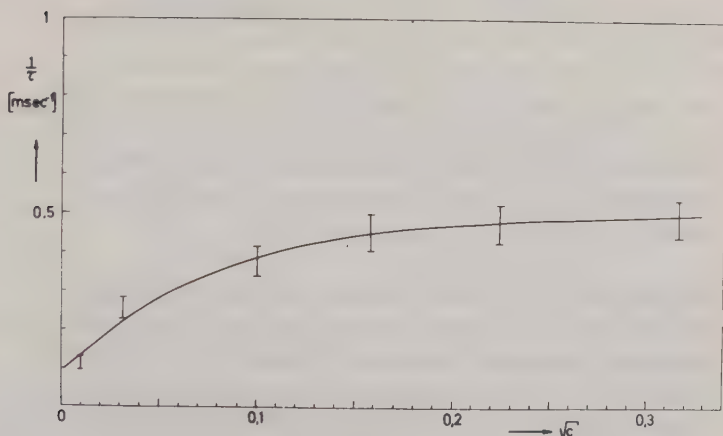


Abb.6: Relaxationszeiten von NiCl_2 in Methanol bei 20°C .

Um die gemachten Annahmen zu begründen, soll die Relaxationszeit einer $0,1\text{m}$ methanolischen NiCl_2 -Lösung bei 20°C abgeschätzt werden. Es wird angenommen, daß undissoziiertes NiCl_2 in der Lösung vernachlässigt werden kann. Als Ausdruck für die Relaxationszeit ergibt sich in Analogie zu Gleichung III.5.2:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_{12}^0 K_{01} f_{++} (\text{Ni}^{++} + \text{Cl}^-)}{1 + K_{01} f_{++} (\text{Ni}^{++} + \text{Cl}^-)} + k_{21} \quad (\text{III.5.4})$$

Die Austauschgeschwindigkeit k_{12}^0 des Methanols (5) ist $5,8 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonstante K_{01} läßt sich nach Fuoss (3) (Gl.III.2.3) für ein 2-1 Ionenpaar zu 170 l/Mol , bei einem Abstandsparameter von $6\text{\AA}$ abschätzen. Die Dissoziationsgeschwindigkeit

k_{21} ergibt sich als Ordinatenabschnitt aus Abb.6 zu 100 sec^{-1} . Der Komplex NiCl^+ ist verhältnismäßig stabil (12), da bis zu der Konzentration 10^{-4} Mol/l ein Relaxationseffekt nachgewiesen werden kann. Es wird deshalb angenommen, daß NiCl^+ in einer $0,1 \text{ m}$ Lösung näherungsweise undissoziiert ist. Mit dieser Annahme berechnet sich die Relaxationszeit zu $2,7 \text{ msec}$. In Anbetracht der groben Näherung ist der abgeschätzte Wert mit dem gemessenen von 2 msec durchaus vereinbar.

Die Kinetik des Systems Nickelrhodanid in Methanol ist also mit Hilfe thermodynamischer und kinetischer Messungen geklärt. Übrig bleibt die Frage nach der Relaxationszeit, die der ersten Bildungsstufe zuzuordnen ist. Da alle 4 Geschwindigkeitskonstanten und alle Einzelionenkonzentrationen bekannt sind, ist es möglich, nach Gleichung III.2.7 die noch unbekannten Relaxationszeiten zu berechnen. Bei Durchführung der Zahlenrechnung sieht man, daß das Glied $4(k_{12}f_{++}M^{++} - k_{21})(MX^+ - X^-) \cdot k_{23}f_{\pm}^2$ gegenüber dem ersten Summanden vernachlässigt werden kann. Die Wurzel fällt weg und man erhält folgende einfache Gleichungen für die Relaxationszeiten:

$$\frac{1}{\tau_1} = f_{++}k_{12}(\bar{c}_{\text{Ni}} + \bar{c}_{\text{SCN}}) + k_{21} \quad (\text{III.5.5})$$

$$\frac{1}{\tau_2} = f_{\pm}^2 k_{23}(\bar{c}_{\text{NiSCN}} + \bar{c}_{\text{SCN}}) + k_{32}$$

Man gewinnt die gleichen Ausdrücke für die Relaxationszeiten als ob zwei ungekoppelte bimolekulare Relaxationszeiten vorliegen würden. Die Berechnung der Relaxationszeiten bei der Temperatur 25°C ergibt folgende Werte:

Tab. 5: Berechnete Relaxationszeiten in msec für $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol bei 25°C für verschiedene Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	10^{-1}	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$
τ_1	2,66	5,22	13,55	255
τ_2	0,67	1,62	3,9	10,5

Man sieht, daß die beiden Relaxationszeiten nur wenig zeitlich getrennt sind. Erst bei sehr kleinen Konzentrationen unterscheiden sie sich beträchtlich. Wenn die beiden Relaxationszeiten mit vergleichbarer Amplitude vorliegen würden, so daß man die langsamere experimentell finden könnte, hätte die Auswertung bei größeren Konzentrationen Schwierigkeiten bereitet.

Aussichtsreich erscheint es, der Existenz der Relaxationszeit τ_1 bei extrem kleinen Konzentrationen nachzugehen. Es wurde eine $2,5 \cdot 10^{-5}$ m $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ - Lösung untersucht. Die schnelle Relaxationszeit τ_2 stellte zwar noch den Haupteffekt dar, aber es konnte eine 2. Relaxationszeit im Bereich von 200-250 msec gefunden werden, was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert in Tabelle 5 ist.

Es wurden noch Untersuchungen gemacht, die Relaxationszeit τ_1 durch Zugabe von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ zum $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zu finden. Überschüssiges Ni^{++} verhindert Komplexbildung in der 2. Stufe. Bei diesem Verfahren sinkt aber die Meßempfindlichkeit rapide. Eine langsame Relaxationszeit konnte nur andeutungsweise gefunden werden.

III.6 Kinetische Untersuchung von Nickelrhodanid in Äthanol und einem Methanol-Cyclohexan-Gemisch.

Als protonisches Lösungsmittel bietet sich neben Methanol der nächsthöhere Alkohol Äthanol an. Äthanol hat eine kleinere Dielektrizitätskonstante als Methanol, ist aber noch in der Lage, $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zu lösen. Die Leitfähigkeit der äthanolischen $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ - Lösung ist aber beträchtlich geringer als die der methanolischen. Auf Grund der begrenzten Löslichkeit wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit nur im Bereich $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l untersucht. Im gesamten Konzentrationsbereich wurde nur eine Relaxationszeit gefunden.

Tab.6: Relaxationszeiten in msec von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Äthanol bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	0°C	10°C	20°C
$5 \cdot 10^{-3}$	0,83	0,43	-
$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,18	0,53	-
10^{-3}	1,7	0,69	-
$4 \cdot 10^{-4}$	2,5	1,18	0,45
$2 \cdot 10^{-4}$	3,7	1,64	-
10^{-4}	5,2	2,2	0,63

Die kleine Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels läßt vermuten, daß der hohe Widerstand

der Elektrolytlösung auf elektrostatische Assoziation zurückzuführen ist, die durch die Konstante K_0 (Gl.III.2.3) bestimmt ist. Wenn dies zuträfe, müßte die Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit nach Gl.III.2.2 nur gering sein. Im Grenzfall $K_0 (M^+ + X^-) \gg 1$ wäre die Relaxationszeit sogar unabhängig von der Konzentration. Die Messungen zeigen aber, daß die Konzentrationsabhängigkeit größer als beim Methanol ist. Daraus ist zu folgern, daß die geringe Leitfähigkeit auf einer großen Komplexstabilität vom $Ni(SCN)_2$ in Äthanol beruht, die durch eine große Äthanol austauschgeschwindigkeitskonstante verursacht wird. Dies wurde durch Kernresonanzmessungen am Ni^{++} - Ion bestätigt (13).

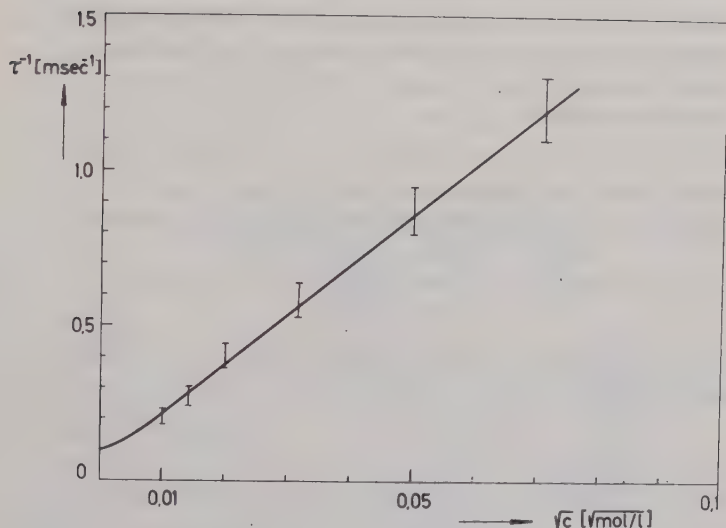


Abb.7: Relaxationszeiten von $Ni(SCN)_2$ in Äthanol bei 0°C.

Es ist naheliegend, die Relaxationszeiten in Analogie zu den Messungen im Methanol dem Assoziationsprozeß der Ionen NiSCN^+ und SCN^- zuzuordnen (Gl.III 5.1), denn die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Komplexes NiSCN^+ sollte auf Grund der Ergebnisse beim System $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol (vgl. Tab.3) wesentlich kleiner sein als der Wert 100 sec^{-1} bei 0°C . Komplexe nicht oktaedrischer Struktur können wiederum auf Grund des Elektronenspektrums ausgeschlossen werden.

Die Auftragung $1/\tau$ gegen $\sqrt{c}$ ergibt innerhalb der Fehlerbalken eine einigermaßen lineare Beziehung. Dies läßt sich an Hand von Gl.III.2.10 verstehen, wenn die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_{23} groß ist und der erste Term gegen $4k_{23}k_{32}f_{\frac{1}{2}}^2 c$ vernachlässigt werden kann. Solange sich die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten nicht allzu stark bemerkbar macht, ergibt sich die gefundene Proportionalität.

Für den Aktivitätskoeffizienten wird der Ausdruck wieder nach der erweiterten Debye-Hückel Theorie angenommen. Als Abstandsparameter wird $6 \text{ \AA}$ gewählt.

$${}^{0^\circ\text{C}} \quad \ln f_1 = - \frac{z_1^2 \cdot 6,3 \sqrt{I}}{1 + 3,45 \sqrt{I}} \quad (\text{III.6.1})$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich folgende Werte:

	0°C	10°C
$k_{23} \text{ l/Molsec}$	$1 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$
$k_{32} \text{ sec}^{-1}$	$1 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$

Für die Aktivierungsparameter werden daraus folgende Werte erhalten:

	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
25°C Dissoziation:	13,4 ± 4kcal	-0,3 ± 9 cl
Assoziation:	8,6 ± 3kcal	0,4 ± 10 cl

Die große Ungenauigkeit bei den Aktivierungsparametern ist durch den kleinen Temperaturbereich von 10° bei der Untersuchung bedingt.

Um den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstanten zu studieren, wurde ein Methanol-Cyclohexan-Gemisch mit der gleichen mittleren Dielektrizitätskonstanten wie Äthanol untersucht (100 ml Methanol + 30 ml Cyclohexan). Gleichzeitig wird mit diesen Messungen festgestellt, ob die mittlere Dielektrizitätskonstante des Gemisches von entscheidender Bedeutung auf das kinetische Verhalten ist. Der Kohlenwasserstoff kann nicht am Nickelion koordinieren und somit die Austauschgeschwindigkeit des Äthanol's wesentlich verändern. Es werden also das vorgelagerte Assoziationsgleichgewicht und die Aktivitätskoeffizienten beeinflusst.

Tab. 7: Relaxationszeiten in msec von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol-Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	0°C	10°C	20°C
10^{-1}	5,5	2,1	0,81
$5 \cdot 10^{-2}$	7,4	2,8	1,05
$2.5 \cdot 10^{-2}$	9,8	3,6	1,37
10^{-2}	13,7	5,0	2,0
$5 \cdot 10^{-3}$	18,5	6,7	2,5
10^{-3}	35	12,8	5,0
10^{-4}	77	29,5	11,8

Die im Vergleich zum reinen Methanol (vgl. Tab. 2) sehr ähnlichen Relaxationszeiten bestätigen die Annahme, daß das Nickelion nur von Methanolkö-
 külen bzw. Rhodanidionen umgeben ist. Die verhält-
 nismäßig geringen Abweichungen deuten darauf hin,
 daß die zur Berechnung der Assoziationskonstanten
 K_o notwendige Dielektrizitätskonstante sicher ähn-
 licher der des reinen Methanols als der des Gemi-
 sches ist. Da kein genauer Wert angegeben werden
 kann, sind auch die zur Berechnung der Geschwindig-
 keitskonstanten notwendigen Aktivitätskoeffizien-
 ten unbekannt. Deshalb scheint eine quantitative
 Auswertung in diesem Fall wenig sinnvoll zu sein.

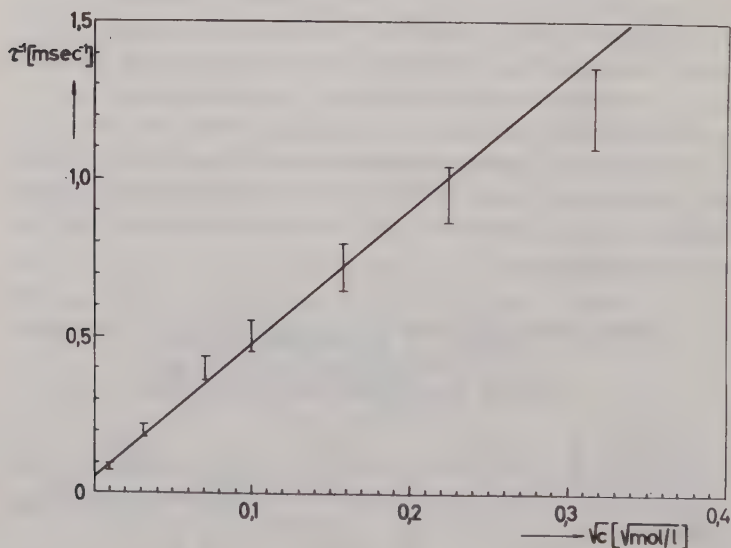


Abb. 8: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in einem Me-
 thanol-Cyclohexan-Ge-
 misch bei 20° C.

Es zeigt sich, daß die Relaxationszeiten bei dem Lösungsmittelgemisch etwas kürzer sind als beim reinen Methanol. Dies wird durch die vergrößerte Assoziationskonstante K_o erklärt. Die Ordinatenabschnitte, die durch Extrapolation für $c \rightarrow 0$ gewonnen werden, sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Dies ist recht plausibel, da die Dissoziationsgeschwindigkeit des Rhodanidions im Wesentlichen von den elektronischen Eigenschaften des Ni^{++} - Ions, der ersten Solvathülle und eventuell von der Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Koordinationshülle abhängt. Cyclohexan ist aber nur in der Lage, das Lösungsmittel Methanol zu "verdünnen" und somit die mittlere Dielektrizitätskonstante herabzusetzen, was vergrößerte elektrostatische Assoziation bedeutet. Durch diese Untersuchung ist sichergestellt, daß die makroskopische Dielektrizitätskonstante und somit K_o nicht für die hohe Bildungsgeschwindigkeit des $Ni(SCN)_2$ im Äthanol verantwortlich ist, sondern die erste Koordinationshülle der Äthanolmoleküle, die kinetisch sehr labil ist.

III.7. Kinetische Untersuchung von Nickelrhodanid in Dimethylsulfoxid.

Dimethylsulfoxid stellt ein polares aprotisches Lösungsmittel dar, das Nickelrhodanid ausgezeichnet löst. Analog den Lösungsmitteln Äthanol und Methanol koordiniert Dimethylsulfoxid über den Sauerstoff (14). Man kann also den Einfluß des Schwefels bzw. der beiden Methylgruppen auf die Koordination des Sauerstoffs untersuchen. Da Dimethylsulfoxid bei $18^\circ C$ erstarrt, wurden die Relaxationszeiten nur bei $20^\circ C$ gemessen.

Tab. 8: Relaxationszeiten in msec von Nickelrhodanid in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen ~~Batto~~-konzentrationen c und 20° C.

c in Mol/l	20°C
10^{-1}	1,03
$5 \cdot 10^{-2}$	1,33
10^{-2}	2,6
$5 \cdot 10^{-3}$	3,3
10^{-3}	5,4
$2 \cdot 10^{-4}$	11,0

Die Auswertung der gewonnenen Konzentrationsabhängigkeit geschah analog den Messungen im Äthanol. Die gemessene Kurve wurde wieder mit Gleichung III.2.10 beschrieben. Aktivitätskoeffizienten wurden wie üblich berechnet und zwar mit dem Abstandsparameter von 6 Å .

$$25^{\circ}\text{C} \quad \ln f_1 = \frac{-z_1^2 \cdot 2,55 \sqrt{I}}{1 + 2,56 \sqrt{I}} \quad (\text{III.7.1})$$

Die Geschwindigkeitskonstanten haben folgende Werte:

$$20^{\circ}\text{C} \quad k_{23} = 5,8 \cdot 10^4 \text{ l/Molsec} \quad k_{32} = 80 \text{ sec}^{-1}$$

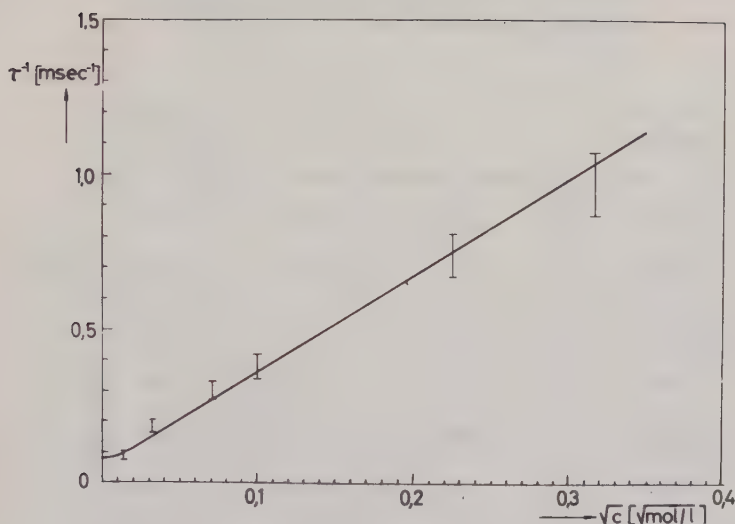


Abb.9: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Dimethylsulf-oxid bei 20°C .

III.8. Kinetische Untersuchung von Nickelrhodanid in Acetonitril

Ein weiteres polares, aprotisches Lösungsmittel stellt Acetonitril dar. Es ist von besonderem Interesse, da Koordination über das Stickstoffatom erfolgt. Alle anderen untersuchten Lösungsmittel koordinieren über den Sauerstoff. Der Unterschied ist unmittelbar zu sehen, da das Nickelrhodanid in Acetonitril bläulich gefärbt ist. In allen anderen untersuchten Lösungsmitteln ist das Nickelion grün. Auf Grund des Elektronenspektrums ist wiederum oktaedrische Symmetrie der Komplexe anzunehmen. Im Konzentrationsbereich $10^{-2} - 10^{-4}$ Mol/l wurden folgende Relaxationszeiten gefunden:

Tab.9: Relaxationszeiten in msec von Nickel-rhodanid in Acetonitril bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c in Mol/l	0°C	10°C	20°C
10^{-2}	6,3	2,6	1,28
$5 \cdot 10^{-3}$	9,5	4,1	1,85
$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,5	4,6	2,2
10^{-3}	19,2	7,8	3,5
$5 \cdot 10^{-4}$	22,7	10,0	4,4
10^{-4}	38,5	16,7	7,4

Im gesamten Konzentrationsbereich konnte nur eine Relaxationszeit eindeutig gefunden werden. Die Auswertung erfolgte analog den Messungen im Äthanol und Dimethylsulfoxid. Als Abstandsparameter bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde 5 Å angenommen.

$${}^{20^{\circ}\text{C}} \ln r_i = - \frac{z_i^2 \cdot 3,65 \sqrt{I}}{1 + 2,4 \sqrt{I}} \quad (\text{III.8.1})$$

Die nach Gleichung III.2.8. berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 10 aufgeführt.

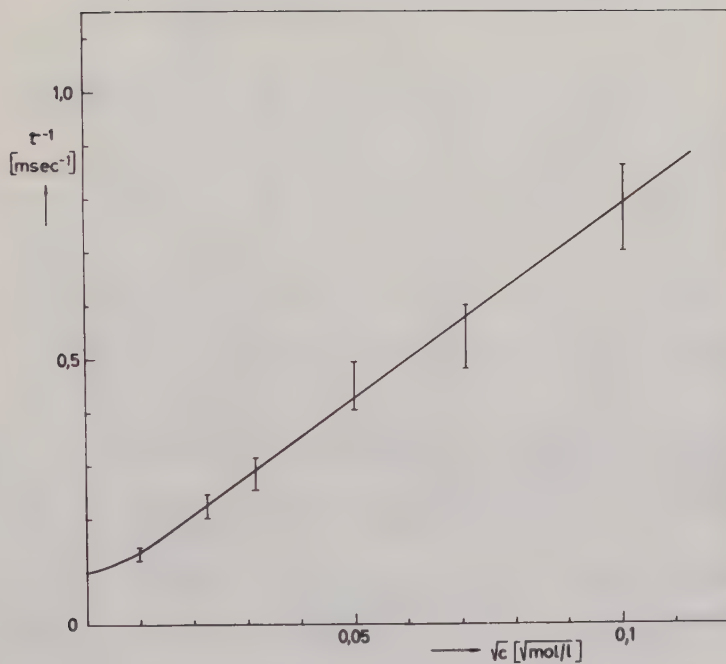


Abb. 10: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$
in Acetonitril bei 20°C .

Tab. 10: Geschwindigkeitskonstanten für das System Nickelrhodanid in Acetonitril für verschiedene Temperaturen.

	0°C	10°C	20°C
k_{23} l/Molsec	$5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
k_{32} sec ⁻¹	18	40	100

Aus den in Tabelle 10 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten können die dazugehörigen Aktivierungsparameter bestimmt werden.

	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
Dissoziation:	13,2 $\pm$ 1,8 kcal	-5,5 $\pm$ 5 cl
Assoziation:	11,2 $\pm$ 1,6 kcal	4 $\pm$ 4 cl

III.9. Kinetische Untersuchung von Nickelrhodanid in Dimethylformamid.

Als interessantestes Lösungsmittel erwies sich Dimethylformamid, da über einen größeren Konzentrationsbereich 2 Relaxationszeiten verfolgt werden konnten. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde sichergestellt, daß kein Dimethylamin als Zersetzungsprodukt des Dimethylformamids anwesend war. Dimethylamin könnte nämlich am Ni-Ion koordinieren und den Solvataustausch beschleunigen (15) und somit für die

kürzere Relaxationszeit verantwortlich sein.

Tab. 11: Relaxationszeiten in msec von Nickel-rhodanid in Dimethylformamid bei verschiedenen Temperaturen und Bruttokonzentrationen c.

c Mol/l	0°C		10°C		20°C	
	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2	τ_1	τ_2
$7,5 \cdot 10^{-3}$	-	3,4	-	1,48	-	0,75
$2,5 \cdot 10^{-3}$	38,5	4,1	13,5	1,9	5,7	0,95
$1,25 \cdot 10^{-3}$	52,5	5,1	21,8	2,27	8,8	1,2
$5 \cdot 10^{-4}$	83,0	5,9	31,7	2,8	13,2	1,47
10^{-4}	192	-	71,5	-	29,4	-

Die Aktivitätskoeffizienten (9) wurden in der üblichen Weise berechnet, wobei als Abstandsparameter $6 \text{ \AA}$ angenommen worden ist.

$$20^\circ\text{C} \quad \ln f_i = \frac{-z_i^2 \quad 3,62 \sqrt{I}}{1 + 2,87 \sqrt{I}} \quad (\text{III.9.1})$$

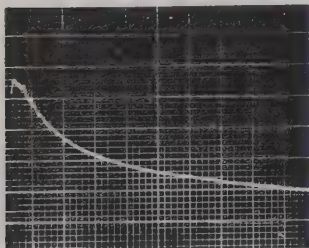


Abb.11a:Zeitablenkung:
1 msec/cm

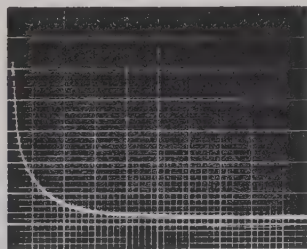


Abb.11b:Zeitablenkung
10 msec/cm

Relaxationszeiten von $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ m Ni(SCN)}_2$ in Dimethylformamid bei 20°C .

Die Zuordnung der gefundenen Relaxationszeiten kann leicht erfolgen, wenn man die Größe der Amplituden der gemessenen Exponentialfunktionen betrachtet. Die kurze Relaxationszeit stellt den Haupteffekt bei größeren Konzentrationen dar, während sie bei kleinen Konzentrationen verschwindet und nur die langsame Relaxationszeit übrig bleibt. Es ist daher naheliegend, die kurze Relaxationszeit der Bildung des Komplexes $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ zuzuordnen. Diese Reaktion besitzt die Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{32} . Die langsame Relaxationszeit ist demnach der ersten Komplexbildungsstufe NiSCN^+ mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} zuzuschreiben.

Prinzipiell wäre es möglich, daß die beiden Relaxationszeiten sich auf die zwei Koordinationsmöglichkeiten des Rhodanidions zurückführen lassen. Die Relaxationszeiten könnten also der Komplexbildungsreaktion über den Stickstoff und der über den Schwefel angehören. Dagegen spricht aber, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation in der selben Weise unterscheiden wie beim Methanol (Tab.3), was dort durch den Einfluß der verschiedenen Ladungen der Reaktanden erklärt wurde.

Zur analytischen Beschreibung der Kurven $1/\tau = f(\sqrt{c})$ werden die Gleichungen III.2.7. verwendet, da die beiden Relaxationszeiten sich nur ungefähr um den Faktor 10 unterscheiden. Es wird also Kopplung zwischen den beiden Komplexbildungsstufen angenommen.

Es können leicht Näherungslösungen für die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden. Da bei der Konzentration $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ praktisch nur die kurze Relaxationszeit vorliegt kann näherungsweise der Komplex NiSCN^+ als undissoziiert betrachtet werden. Es werden nach Gleichung III.2.10 Näherungslösungen für k_{23} und k_{32} gewonnen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{12} , die die Bildung des Komplexes

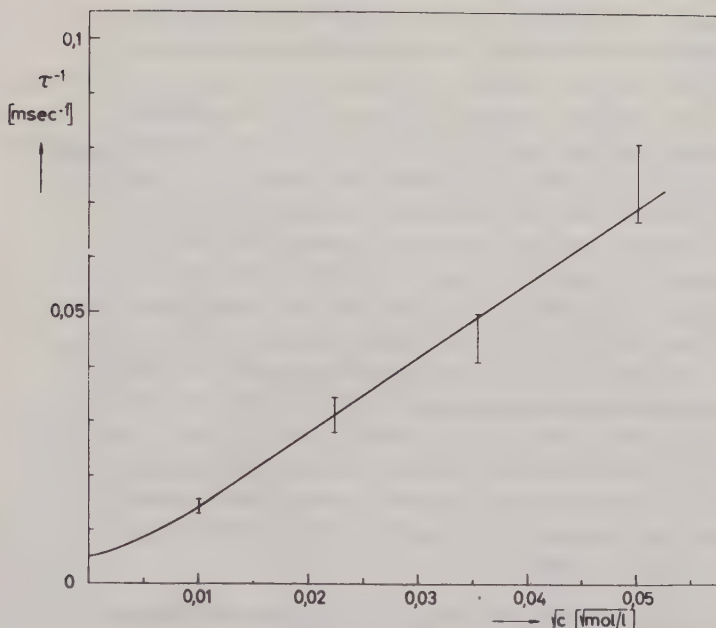


Abb. 12: Relaxationszeiten τ_1 für
 Ni(SCN)_2 in Dimethylformamid
 bei 10°C .

NiSCN^+ beschreibt, kann aus Literaturwerten abgeschätzt werden. Sie ist nach Kapitel III.2 durch die aus Kernresonanzmessungen (16) bekannte Solvataustauschgeschwindigkeit und die elektrostatisch abzuschätzende Assoziationskonstante (Tab.15) gegeben. Schwieriger ist es, geeignete Werte für k_{21} zu finden. Die lineare Extrapolation der gemessenen Kurve (abb.12) führt nicht zum Ziel, da die so

gewonnene Kurve durch den Nullpunkt führen würde. Dies bedeutet aber, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit des Komplexes sehr klein wäre. Dies führt zu einer sehr großen Gleichgewichtskonstanten K_1 für den Komplex NiSCN^+ . K_1 kann aber nicht so groß werden, daß die Dissoziation vom NiSCN^+ vernachlässigt werden kann, denn dann würde man keine langsame Relaxationszeit finden. Das heißt, die gemessene Kurve muß bei kleineren Konzentrationen als 10^{-4} Mol/l von dem ungefähr linearen Verlauf abbiegen und einen bestimmbareren Ordinaten-Abschnitt geben. Nimmt man nun willkürlich Ordinatenabschnitte zwischen 0 und dem Wert von $1/\tau$ bei 10^{-4} Mol/l an, so kann man mit den Näherungswerten für die 4 Geschwindigkeitskonstanten gemessene und berechnete Relaxationszeiten vergleichen. Es zeigt sich, daß der 2. Term unter der Wurzel in den Gleichungen III.2.7 gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann. Man erhält also wiederum die beiden einfachen Gleichungen III.5.5.

Bei der Anpassung der theoretischen Kurve an die experimentelle geht man so vor, daß man Ordinatenabschnitte und Gleichgewichtskonstanten annimmt und daraus die Relaxationszeiten berechnet. Durch die Gleichgewichtskonstanten und Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten ist auch die Bildungsgeschwindigkeitskonstante gegeben. Ein Wert einer bestimmten Relaxationszeit kann durch verschiedene Kombinationen von Gleichgewichtskonstanten - Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten erfüllt werden. Eindeutigkeit kann nur erzielt werden, wenn die Meßwerte über einen größeren Konzentrationsbereich durch die gewählten Konstanten wiedergegeben werden. Allerdings sind die Fehler beträchtlich.

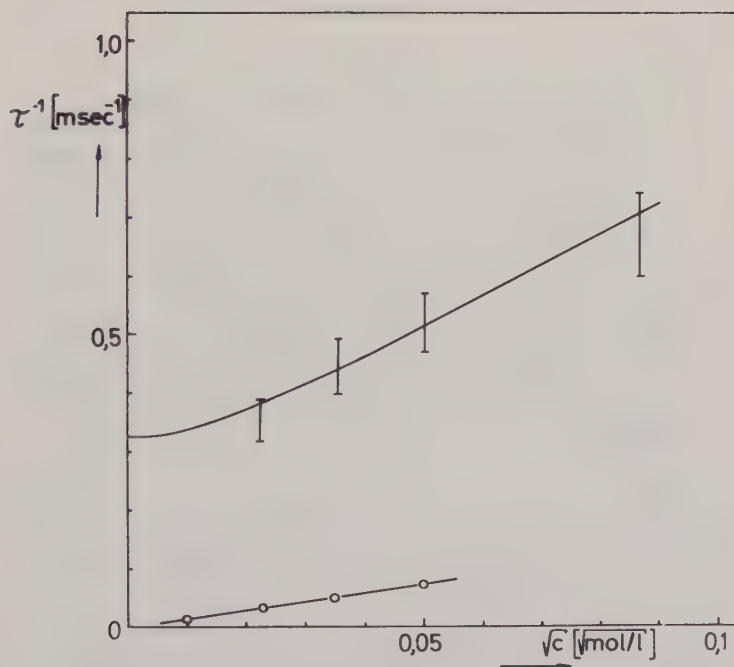


Abb.13: Relaxationszeiten τ_1 und τ_2
für $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Dimethylfor-
mamid bei 10°C .

Tab.12: Geschwindigkeitskonstanten für das System Nickelrhodanid in Dimethylformamid

	0°C	10°C	20°C
k_{12} 1 Mol/sec	$2 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$
k_{21} sec ⁻¹	2	5	15
k_{23} 1/Molsec	$2,6 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$
k_{32} sec ⁻¹	160	325	600

Aus den in Tabelle 12 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten können die Aktivierungsparameter für die Bildungsstufen 1 und 2 berechnet werden:

	Assoziation	Dissoziation
$\Delta H_1^\ddagger$	$14,2 \pm 3 \text{ kcal}$	$15,2 \pm 3 \text{ kcal}$
$\Delta S_1^\ddagger$	$13,5 \pm 7 \text{ cl}$	$-1,4 \pm 5 \text{ cl}$
$\Delta H_2^\ddagger$	$12,8 \pm 1,5 \text{ kcal}$	$9,8 \pm 1,3 \text{ kcal}$
$\Delta S_2^\ddagger$	$8,8 \pm 5 \text{ cl}$	$-12,6 \pm 5 \text{ cl}$

III.10 Kinetische Untersuchung von Nickel-rhodanid in Methanol und Acetonitril mit dem äquimolaren Zusatz von N,N'-Dimethyläthylendiamin.

Um den Einfluß am Nickelion koordinierter ungeladener Liganden auf die Solvathülle zu studieren, wurde N,N'-Dimethyläthylendiamin äquimolar zur $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -Lösung gegeben. Das ausgewählte Amin erwies sich als zweckmäßig, da die resultierenden Relaxationszeiten sich noch innerhalb des Meßbereichs der Drucksprungapparatur befinden. Äthylen-diamin oder N-Methyläthylendiamin beschleunigen die Reaktionen so stark, daß eine Messung mit der Drucksprungapparatur nicht mehr möglich ist.

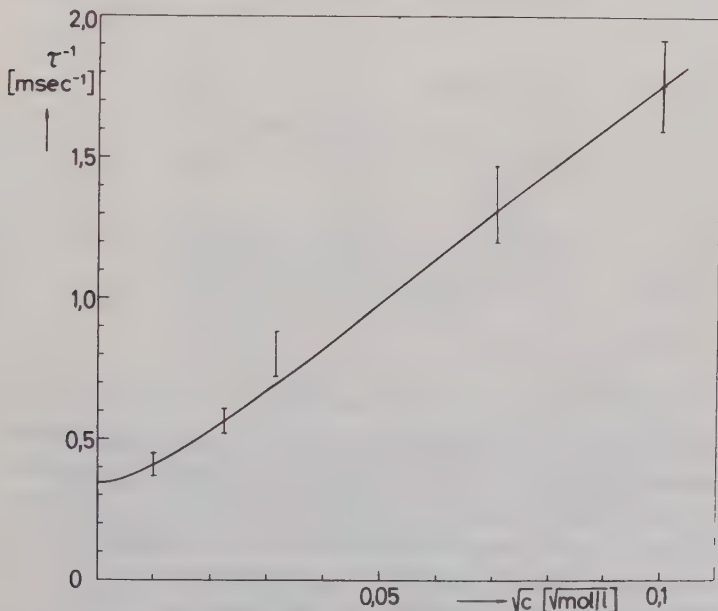


Abb. 14: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in CH_3OH bei 0°C mit dem Zusatz von äquimolarem N,N'-Dimethyläthylendiamin.

Chelatsysteme mit aromatischem Ringsystem wie Dipyridil erwiesen sich auch als unzuweckmäßig, da mehrere nicht einwandfrei zu trennende Relaxationszeiten auftraten. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Komplexkonstanten für die verschiedenen Bildungsstufen im Gegensatz zu den Äthylendiaminderivaten nicht sehr verschieden sind.

Tab.13F Relaxationszeiten in msec bei verschiedenen Konzentrationen und der Temperatur 0°C für die Systeme $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Methanol und Acetonitril mit dem Zusatz von äquimolarem N,N'-Dimethyl-äthylendiamin.

c in Mol/l	0°C CH_3OH	0°C CH_3CN
10^{-2}m	0,57	0,52
$5 \cdot 10^{-3}\text{m}$	0,75	0,58
10^{-3}m	1,42	0,8
$5 \cdot 10^{-4}\text{m}$	1,75	1,2
10^{-4}m	2,47	2,13

Als Lösungsmittel wurden Methanol und Acetonitril ausgewählt, weil die Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in ihnen verhältnismäßig langsam sind. Hinzu kommt, daß sich beide Lösungen spektroskopisch stark unterscheiden und so interessante Unterschiede zu erwarten sind. Die Koordination des Liganden N,N'-Dimethyläthylendiamin ist durch Vergleich der Elektronenspektren von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ mit bzw. ohne Ligandenzusatz in den entsprechenden Lösungsmitteln bei der Konzentration 10^{-2} Mol/l sichergestellt.

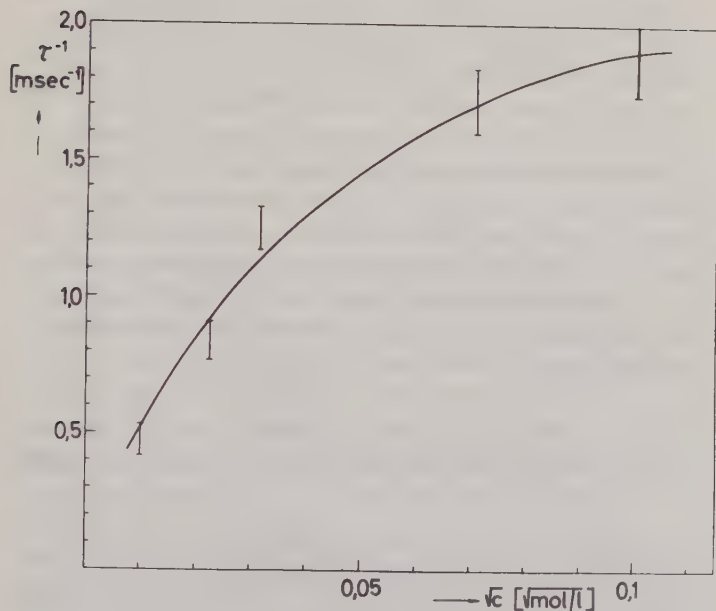


Abb. 15: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in Acetonitril bei 0°C mit dem Zusatz von äquimolarem N,N'-Dimethyläthylendiamin

Die Auswertung der Ergebnisse für die methanolische Lösung kann analog dem bisher angewandten Verfahren beim Vorliegen nur einer Relaxationszeit nach Gl. III.2.10 ausgeführt werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten bei 0°C erhält man:

$$k_{23} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ l/Molsec} \quad k_{32} = 350 \text{ sec}^{-1}$$

Durch Vergleich mit den Ergebnissen in Tab. 3 ergibt sich, daß das N,N'-Dimethyläthylendiamin den Methanolaustausch um den Faktor 40 und die Rhodanidabspaltung um den Faktor 32 beschleunigt. Die Gleichge-

wichtskonstante verändert sich also nur wenig.

Die Messungen in Acetonitril lassen sich nicht quantitativ auswerten, da der Ordinatenabschnitt (Abb.15), also die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante durch Extrapolation nicht gewonnen werden kann. Hinzu kommt, daß bei 20°C eine Relaxationszeit im 100 msec-Bereich gefunden wurde. Es liegen demnach mehrere Gleichgewichte vor, wie auch aus dem Abweichen des Kurvenverlaufes gegenüber allen bisher untersuchten Systemen zu ersehen ist. Es ist möglich, daß die Komplexkonstante für den zugesetzten Liganden nicht groß genug ist, um auch bei kleinen Konzentrationen Koordination sicher zu stellen.

III.11. Kritik der Auswertung und Fehlerbetrachtung.

Ein prinzipielles Problem besteht darin, daß das Rhodanidion entweder über den Schwefel oder den Stickstoff koordinieren kann. Es liegen dann Ni-SCN (Thiocyanat) oder Ni-NCS (Isothiocyanat)-Komplexe vor. Bei Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten können beide Formen nicht unterschieden werden, da die freie Rhodanidionenkonzentration gemessen wird. Kinetisch besteht für die beiden Komplexe durchaus ein Unterschied, da das Schwefel- bzw. Stickstoffatom als Koordinationsstelle die Solvathülle verschieden beeinflußt. In allen Fällen, wo nur eine Relaxationszeit gefunden wurde, kann angenommen werden, daß nur eine Form im größeren Umfang vorliegt. Allerdings muß erwähnt werden, daß eine nicht gefundene Relaxationszeit kein allzu empfindliches Kriterium für das Nichtvorliegen bestimmter Gleichgewichte ist. Wenn zwei Relaxationszeiten zeitlich eng beieinander liegen, kann die Relaxationszeit mit der kleineren Amplitude leicht übersehen werden.

Für das Nickelrhodanid in Methanol kann mit Hilfe der Begriffe harte und weiche Säuren (17) die Aussage gemacht werden, daß wahrscheinlich Isothiocyanat-Komplexe vorliegen. Die Koordination erfolgt also über den Stickstoff.

Das Nickelion nimmt eine Mittelstellung zwischen harten und weichen Säuren ein. Es gilt die Regel, daß harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen stabile Komplexe bilden. In Kap.III.5 wurde gezeigt, daß das Nickelion in Methanol mit dem "harten" Chloridion wesentlich stärkere Komplexe bildet als mit dem "weichen" Jodion. Auf Grund dieser Tatsache kann geschlossen werden, daß das Nickelion in methanolischer Lösung als harte Säure wirkt. Bei der Bildung von Isothiocyanat-Komplexen verhält sich das Rhodanidion als harte Base (17). Bis auf Acetonitril koordinieren alle Lösungsmittel, die untersucht wurden, über den Sauerstoff. Auch dort kann daher mit einiger Sicherheit Koordination über den Stickstoff des Rhodanidions angenommen werden, zumal die Unterschiede in den Elektronenspektren zwischen den verschiedenen Ni^{++} -Lösungsmittelkomplexen verhältnismäßig gering sind.

Da Acetonitril die Gruppierung $IN\equiv C-$ enthält, die sich beim Rhodanidion als hart erwiesen hat, besteht durchaus die Möglichkeit, daß auch hier Koordination über den Stickstoff des Rhodanidions erfolgt.

Bei der Untersuchung von Systemen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln erhebt sich die Frage, inwieweit die Kinetik durch nicht zu vermeidende Wasserspuren beeinflusst wird. Störungen können mit Sicherheit ausgeschlossen werden, wenn im Durchschnitt pro Nickelion wesentlich weniger als ein Molekül Wasser vorhanden ist. Wie die Titrationen nach Karl - Fischer zeigten, ist der Wassergehalt der Lösungsmittel

nicht wesentlich unter ein mMol/l zu senken. Bei der kleinsten untersuchten Konzentration von 10^{-4} Mol/l $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ist deshalb die Wasserkonzentration größer als die Nickelkonzentration. Um zu studieren, ob diese Wasserkonzentrationen die Kinetik entscheidend beeinflussen, wurden Untersuchungen mit Lösungsmitteln verschiedener Reinheit unternommen. Es zeigte sich, daß die Relaxationszeiten nicht extrem empfindlich auf Feuchtigkeitsspuren reagieren. Dieses Ergebnis wurde bereits für das System $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Methanol (18) erhalten. Beträchtliche Änderungen wurden erst bei einer Wasserkonzentration von 0,5 Mol/l festgestellt.

Die Beeinflussung der Kinetik des Nickelrhodanids in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durch Feuchtigkeitsspuren sollte man auch durch das Auftreten mehrerer eng beieinander liegender Relaxationszeiten bemerken, denn der Einbau von Wassermolekülen in die erste Koordinationssphäre labilisiert die Solvathülle (19). Jeder Komplex mit einer bestimmten Struktur der Solvathülle, sollte eine eigene Relaxationszeit besitzen. Hinzu kommt, daß bei konstantem Wassergehalt des Lösungsmittels die Zusammensetzung der Koordinationshülle des Nickelions von der Bruttokonzentration des Komplexes abhängt. Bei kleinen Nickelkonzentrationen wird mehr Wasser als bei großen eingebaut. Die Relaxationszeiten der wasserarmen Komplexe würden also bei kleinen Konzentrationen verschwinden und neue Relaxationszeiten, die den wasserreicheren Komplexen zuzuordnen sind, sollten auftauchen. All diese Effekte wurden nicht beobachtet, so daß wirklich Kinetik in nichtwäßrigen Lösungsmitteln durchgeführt worden ist.

Das Ergebnis, daß geringe Wasserspuren die Kinetik nicht verändern, oder was gleichbedeutend ist, vom Nickelrhodanid nicht quantitativ gebunden werden, ist recht plausibel. Die Wassermoleküle bekommen zwei mögliche Bindungspartner angeboten, die Nickelionen und die polaren Lösungsmittelmoleküle, wobei

auf Grund der kleinen Nickelkonzentrationen das Wasser vorwiegend vom Lösungsmittel gebunden wird. Es liegen daher wasserfreie Komplexe des $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ mit dem jeweiligen Lösungsmittel vor. Da die kinetischen Eigenschaften im wesentlichen von der Struktur der ersten und zweiten Solvathülleabhängen, sind, wie es auch experimentell bestätigt wurde, keine Störungen zu erwarten.

Eine weitere Schwierigkeit bei Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln beruht auf der Unsicherheit der Aktivitätskoeffizienten. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen sind keine halbempirischen Gleichungen bekannt. Nur für das Lösungsmittel Methanol ist der mittlere Aktivitätskoeffizient für Salzsäure gemessen worden. (20)

Tab.14: Vergleich von gemessenen und nach Gl.II.2.5 mit 5 Å berechneten Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenstärke I bei 25° C.

I	f ± (gemessen)	f ± (berechnet)
0,001	0,897	0,88
0,005	0,782	0,769
0,01	0,713	0,705
0,05	0,520	0,536
0,1	0,447	0,464

Da die individuellen Ioneneigenschaften bei verdünnten Lösungen keine bedeutende Rolle spielen, dürfte auf Grund der Aktivitätskoeffizienten kein Fehler entstehen, der ins Gewicht fällt, zumal die Ionenstärken bei den kinetischen Messungen nie größer als 10^{-2} waren. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten ist gering. Es wurde deshalb

im untersuchten Temperaturbereich ein konstanter Wert angenommen.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den Relaxationszeiten ohne Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten ausgewertet. An die gemessene Kurve wurden theoretisch berechnete Kurven durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten optimal angepaßt. Ein besonders schwieriges Problem war die Bestimmung der Ordinatenabschnitte durch Extrapolation. Je nach der Größe der Gleichgewichtskonstanten weicht bei Auftragung von $1/\tau$ gegen $\sqrt{c}$ der Verlauf der Kurve bei sehr kleinen Konzentrationen mehr oder minder stark von dem einigermaßen linearen Verhalten ab. Ob der angenommene Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation richtig war, kann durch die nachträgliche Auftragung von $1/\tau$ gegen $f_{\pm}^2 (\bar{c}_{\text{NiSCN}} + \bar{c}_{\text{SCN}})$ geprüft werden. Die auf diese Weise aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung der Geraden gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten müssen mit den ursprünglich erhaltenen übereinstimmen. Bei Angabe der Fehlergrenzen muß sorgfältig durch Variation der Konstanten nachgeprüft werden, ob die Wiedergabe der Kurven auch eindeutig ist, denn durch genügend viele Parameter läßt sich jede Kurve beschreiben.

Bei der Vorlage eines Gleichgewichtes sind die Geschwindigkeitskonstanten mit einem Fehler von etwa 20% behaftet, wogegen bei 2 Gleichgewichten, wie beim Dimethylformamid der Fehler sich auf 30% erhöht, da 4 Geschwindigkeitskonstanten variiert werden mußten.

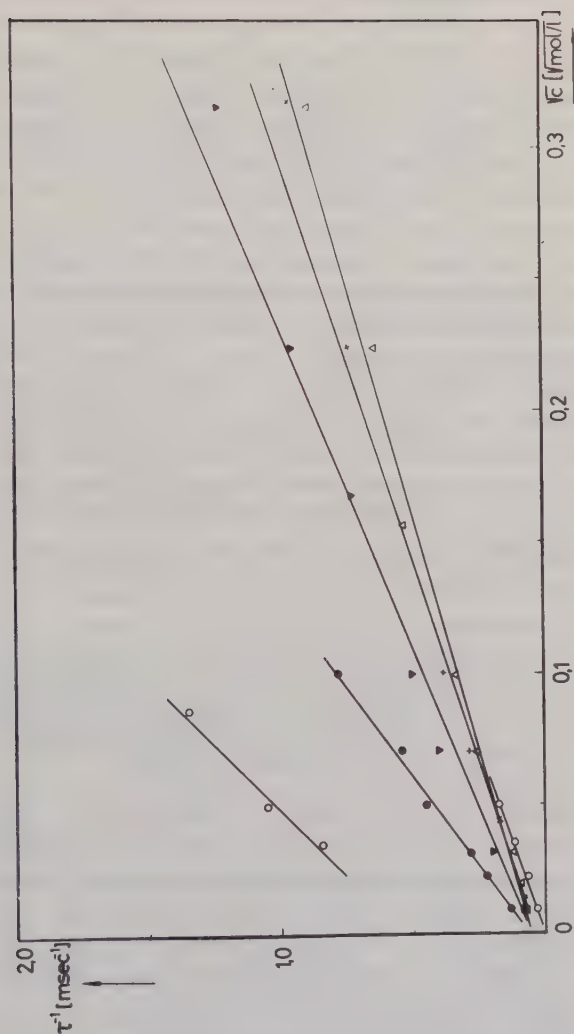


Abb.16: Relaxationszeiten von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C .

○ Dimethylformamid; ● Acetonitril; ▼ Methanol-Cyclohexan;
 × Dimethylsulfoxid; ▲ Methanol

III.12 Diskussion.

Bei den durchgeführten Messungen ist von besonderem Interesse, wie das am Nickelion koordinierte Rhodanidion die Solvathülle beeinflusst. Zuvor muß aber geklärt werden, auf welchen Effekten die verschiedenen Austauschgeschwindigkeiten der Solvatomoleküle in den reinen Komplexen des Nickelions mit dem jeweiligen Lösungsmittel beruhen. Diese Werte wurden alle durch Kernresonanzmessungen gewonnen. Im Falle des Methanols konnte die Austauschgeschwindigkeit mit Messungen an einer "Stopped-Flow-Apparatur" bestätigt werden (4). In der vorliegenden Arbeit kann das Gleiche für den Dimethylformamid-Austausch erreicht werden. Nach Kap.III.2 wird die Austauschgeschwindigkeit aus der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten durch Division mit der elektrostatisch abschätzbaren Assoziationskonstanten K_0 gewonnen (Gl.III.2.3).

Tab.15: Dielektrizitätskonstanten und nach Fuoss abgeschätzte Assoziationskonstanten bei 25°C für verschiedene Ladungen. (Die Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten kann vernachlässigt werden).

	ϵ	K_{01} $z_1 z_2 = 1$	K_{02} $z_1 z_2 = 2$
CH_3OH	32,63	9,3 (6 Å)	170 (6 Å)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	23 (7 Å)	614 (7 Å)
DMSO	46,7	4,8 (7 Å)	26 (7 Å)
DMF	36,7	7,5 (7 Å)	67 (7 Å)
CH_3CN	36,7	6,9 (6 Å)	85 (6 Å)

Es ergibt sich bei 20°C für den Dimethylformamid-Austausch am Nickelion: $k_{12}^0 = 1,9 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$. Dies ist nach

Tab. 16 in guter Übereinstimmung mit den Kernresonanzmessungen. Dieses Ergebnis beweist die Gültigkeit der Vorstellungen von Eigen auch für das Lösungsmittel Dimethylformamid. Das heißt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dem Assoziationsvorgang ist die Lösungsmittelmolekülabspaltung aus der ersten Koordinationsschale.

Die Diskussion der aus Kernresonanzmessungen gewonnenen Solvatmolekülaustauschgeschwindigkeiten soll nach folgenden Gesichtspunkten geführt werden:

- a) Die Wechselwirkung von Donatoratom und Zentralion
- b) Sterische Beeinflussung der Liganden untereinander
- c) Die Wechselwirkung der ersten Solvathülle mit dem übrigen Lösungsmittel.

Eine grundlegende Arbeit von D.W.Margerum (21) über die Beschleunigung des Wasseraustausches durch o-Phenantrolin-Derivate hat gezeigt, daß zunehmende Donoreigenschaften eine Labilisierung der Hydrathülle bedingen. Zu ähnlichen Ergebnissen, die teilweise eine quantitative Formulierung gestatten, gelangt H.Hoffmann (15) bei der Untersuchung über den Einfluß von Aminen auf die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante von Nickelmalonat in wäßriger Lösung. Die Geschwindigkeitskonstanten werden in Relation gesetzt zu der spektroskopischen Verschiebung, die durch die Koordination des Aminliganden verursacht wird. Eine große Verschiebung bedingt beträchtliche Beschleunigung des Assoziations- und Dissoziationsvorganges. Einfache Zusammenhänge werden gewonnen, wenn die Aufspaltung der d-Niveaus des Nickelions durch die σ -Donoreigenschaften des koordinierten Liganden bedingt ist.

Tab. 16: Dq-Werte der Nickelkomplexe mit dem jeweiligen Lösungsmittel, sowie die Donorzahlen, gemessen über die Komplexbildungsreaktion mit SbCl_5 . k_{12}^0 bedeutet die Austauschgeschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle am Komplex $\text{Ni}(\text{Sol})_6^{++}$ bei 20°C. $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ sind die dazugehörigen Aktivierungsparameter.

	Dq-Wert(25) (in cm^{-1})	$\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ (26) ⁵	k_{12}^0 (sec^{-1})	$\Delta H^\ddagger$ (kcal)	$\Delta S^\ddagger$ (cl)	
H_2O	8500	~18	$1,9 \cdot 10^4$	11,6	0,6	(22)
CH_3OH	8430	-	$6,1 \cdot 10^2$	15,8	8	(5)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	-	$8,4 \cdot 10^4$	14	7 ± 1	(13)
NH_3	10800	-	$7,4 \cdot 10^4$	9,5	-4 ± 1	(13)
NH_2CH_3	10000	-	$(4,6 \cdot 10^2)$	16,5	10 ± 2	(13)
DMSO	7730	29,8	$7,30 \cdot 10^3$	7,3	-16 ± 2	(23)
DMF	8500	27	$2,4 \cdot 10^3$	15	8 ± 2	(16)
CH_3CN	10700	14,1	$2 \cdot 10^3$	12	-4 ± 1	(24)

Dieses Tatsachenmaterial kann auf die Austauschreaktionen von Wasser, Methanol und Äthanol, Ammoniak, Methylamin, Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid angewendet werden, wenn man gedanklich 5 Liganden festhält, die die kinetische Stabilität des auszutauschenden sechsten mitbestimmen. Lösungsmittel mit großen Donatoreigenschaften sollten also, falls nur Punkt a) maßgebend ist, schnell austauschen. Interessant sind vor allem die Lösungsmittel H_2O und seine Substitutionsprodukte Methanol und Äthanol sowie Ammoniak und sein Substitutionsprodukt Methylamin. Methanol und Wasser (vgl. Tab. 16) haben einen sehr geringfügig verschiedenen Dq-Wert und so-

mit sind die Elektronenspektren sehr ähnlich. Die Austauschgeschwindigkeit ist aber beim Methanol gegenüber dem Wasser um den Faktor 13 langsamer. Der Ammoniak austausch ist nur um den Faktor 3 schneller als der Wasseraustausch, obwohl sich die Dq -Werte beträchtlich unterscheiden. Methylsubstitution am Ammoniak führt wiederum wie beim Methanol zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie. Ähnliche Überlegungen können mit dem nephelauxetischen Parameter B_{35} (25) angeführt werden, der unter anderem ein Maß dafür ist, wie weit Ligandenorbitale in die d-Elektronenschale eindringen können. Diese geringe Korrelation zeigt, daß die Größe der Austauschgeschwindigkeiten im Wesentlichen nicht auf die Wechselwirkung von Donatorenatom und Zentralion zurückzuführen ist.

Als Erklärungsversuch bieten sich weiterhin sterische Argumente an. Eine Beeinflussung der Methylgruppen untereinander sollte zu einer geringfügigen Aufweitung der Koordinationsschale führen. Auf Grund dieser Vermutung ist der etwas kleinere Dq -Wert gegenüber dem Wasser zu verstehen. Eine aufgeweitete Koordinationsschale bedingt eine kleinere Aktivierungsenergie für den Dissoziationsvorgang, da sie anschaulich eine Dehnung der Ni-O Bindung verursacht. Dieser Effekt sollte also zu einer Beschleunigung des Lösungsmittelaustausches führen, was beim Methanol aber nicht der Fall ist. Diese Argumentation läßt sich auf das Äthanol anwenden, dessen Austauschgeschwindigkeit nach Tab.16 wesentlich größer als die von Wasser ist. Beim Bau eines Kalottenmodells ist starke sterische Hinderung der Äthylgruppen untereinander feststellbar. Beim Methanol muß also ein anderer Effekt eine dominierende Rolle spielen.

Übrig als Erklärungsversuch bleibt nur noch die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der ersten Solvathülle. Der wesentliche Unterschied des Methanols, das am Ni-Ion koordiniert ist, gegenüber dem Wasser besteht darin, daß es nur mit einem weiteren Lösungsmittelmolekül Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann. Die Festigkeit dieser Wasserstoffbrückenbindungen sollte größer sein als die der freien Methanolkoleküle, da durch die Koordination des Sauerstoffs am Nickelion die O-H-Bindung stark polar wird. Der Wasserstoff, der dadurch stark positiviert worden ist, kann mit dem Sauerstoff eines Methanolkoleküls eine starke Wasserstoffbrückenbindung eingehen. Ein koordiniertes Wassermolekül kann natürlich mit 2 Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.

Die Austauschgeschwindigkeit von Solvatmolekülen hängt sicher nicht nur von den Eigenschaften des Zentralions und der ersten Solvathülle ab, sondern auch von der Wechselwirkung mit den übrigen Lösungsmittelmolekülen. Für ein bestimmtes Lösungsmittelmolekül besteht die Möglichkeit, entweder komplex vom Ni-Ion oder von dem Lösungsmittel gebunden zu werden. Das Lösungsmittel ist in der Lage, das komplex gebundene Solvatmolekül vom Ni-Ion wegzuziehen. Dieser Effekt ist beim Wasser als Lösungsmittel besonders bedeutend und erniedrigt die Aktivierungsenergie. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß für den Methanol- und Methyলামin austausch die Aktivierungsentropien im Gegensatz zum Wasser- bzw. Ammoniak austausch stark positiv sind. Eine positive Aktivierungsentropie bedeutet im Vergleich zum Ausgangszustand einen ungeordneten Übergangszustand. Diese Tatsache kann auf Grund des großen Volumens des Methanol- und des Methylaminmoleküls verstanden werden. Die sperrigen Liganden können sich beim Austauschmechanismus nicht so weit an das Nickelion annähern, wie etwa das Wassermolekül und erfahren dadurch nicht so eine starke Ausrichtung.

Interessant ist auch der Vergleich der Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien von Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid. Besonders auffällig ist die im Gegensatz zum Dimethylformamid beim Dimethylsulfoxid stark negative Aktivierungsentropie (vgl. Tab.16). Dies ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Dimethylsulfoxid über den Sauerstoff und über den Schwefel koordinieren kann. In der thermodynamisch stabilen Form (14) wirkt der Sauerstoff als Koordinationsstelle. Beim Übergangszustand ist deshalb eine besondere Orientierung des eintretenden Dimethylsulfoxidmoleküls notwendig. Das Dimethylformamidmolekül ist sehr voluminös und durch die Dimethylamino-Gruppe nach außen abgeschirmt, so daß im Übergangszustand aus sterischen Gründen eine starke Orientierung des eintretenden Dimethylformamidmoleküls nicht möglich ist, was mit einer positiven Aktivierungsentropie identisch ist. Die Aktivierungsenthalpie ist beim Dimethylsulfoxid wesentlich geringer. Dies ist recht verwunderlich, da die Donorzahlen, die aus der Komplexbildungsreaktion mit SbCl_5 gewonnen werden, fast gleich sind. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß ein koordiniertes Dimethylsulfoxidmolekül mit einem anderen in der Lösung in verhältnismäßig starke Wechselwirkung treten kann. Der Sauerstoff eines Dimethylsulfoxidmoleküls wirkt als Donatoratom gegenüber dem Schwefelatom des koordinierten Dimethylsulfoxidmoleküls. Diese Assoziation (28) findet in der reinen Dimethylsulfoxidlösung statt und dürfte aus dem gleichen Grund wie beim H_2O und CH_3OH mit dem koordinierten Lösungsmittelmolekül wirksamer sein. Die Folge dieser Wechselwirkung ist, daß einerseits die Donoreigenschaften des Sauerstoffs des koordinierten Dimethylsulfoxids vergrößert wird und andererseits wie beim Methanol das Solvatomolekül vom Nickelion weggezogen wird. Der Effekt, daß ein Dimethylsulfoxidmolekül aus dem Lösungsmittel

die Donoreigenschaften des koordinierten verändern kann, wird bei der Messung der Donorzahlen nicht festgestellt, da dort in einem inerten Lösungsmittel gearbeitet wird.

Diese beschriebenen Effekte sind beim Dimethylformamid nicht möglich, woraus sich die verschiedenen Werte für die Aktivierungsgrößen erklären.

Für die größere Austauschgeschwindigkeit des Dimethylsulfoxids im Vergleich mit dem Dimethylformamid, lassen sich auch sterische Gründe anführen, die eine Aufweitung der Koordinationsschale zur Folge haben. Beim Dimethylsulfoxid sind die beiden Methylgruppen nur durch das Schwefelatom vom Koordinationsatom getrennt, wogegen beim Dimethylformamid sich 2 Atome dazwischen befinden. Eine sterische Hinderung könnte also beim Dimethylsulfoxid eine Rolle spielen und die Austauschgeschwindigkeit in der gleichen Richtung beeinflussen wie die bereits besprochenen Effekte.

Als letztes Lösungsmittel, das diskutiert werden muß, bleibt Acetonitril übrig. Acetonitril hat nach Tab. 16 eine verhältnismäßig kleine Donorzahl. Außerdem ist das koordinierte Lösungsmittelmolekül nicht in der Lage, mit dem übrigen Lösungsmittel eine besonders starke Wechselwirkung einzugehen, so daß die nicht allzu hohe Austauschgeschwindigkeit verständlich ist. Die Aktivierungsentropie ist negativ, woraus gefolgert werden kann, daß das lineare Acetonitrilmolekül beim Austauschvorgang sich verhältnismäßig stark an das Nickelion annähern und einen geordneten Übergangszustand bilden kann. Der hohe Dq-Wert für das Acetonitril dürfte auf Grund von Rückbindungseffekten zustandekommen.

Wird das Ergebnis der Untersuchungen von D.W. Margerum auf das Rhodanidion angewendet, so ist für die beschleunigende Wirkung seine Donoreigenschaft ausschlaggebend. Die Wirkung des Rhodanidions sollte

Tab.17: Geschwindigkeitskonstanten bei 20°C für die erste (k_{12} , k_{21}) und zweite (k_{23} , k_{32}) Bildungsstufe für Nickelrhodanid, extrapoliert auf die Ionenstärke 0 in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie die Solvataustauschgeschwindigkeitskonstante k_{23}^0 für $\text{Ni}(\text{Sol})_5\text{SCN}^+$. f beschl. bedeutet den Quotienten k_{23}^0 / k_{12}^0 .

	k_{12} (1/Molsec)	k_{21} (sec ⁻¹)	k_{23} (1/Molsec)	k_{32} (sec ⁻¹)	k_{23}^0 (sec ⁻¹)	f beschl.
CH_3OH	$1,45 \cdot 10^5$ (b.25°C)	0,3 (b.25°C)	$7,3 \cdot 10^4$	65	$7,9 \cdot 10^3$	13
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	-	$3 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^5$	1,6
DMSO	-	-	$5,8 \cdot 10^4$	80	$1,2 \cdot 10^4$	1,6
DMF	$1,3 \cdot 10^5$	15	$1,4 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^4$	8
CH_3CN	-	-	$2,2 \cdot 10^5$	10^2	$3,2 \cdot 10^4$	16

umso größer sein, je kleiner die Donoreigenschaften der koordinierten Solvatmoleküle sind, denn dann sind die Veränderungen durch den eintretenden labilisierenden Liganden besonders groß. Wechselwirkungen der ersten Solvathülle mit dem übrigen Lösungsmittel vermindern die beschleunigende Wirkung des Rhodanidions, da bei einem derartigen Austauschmechanismus nicht die Elektronendichte am Nickelion ausschlaggebend ist.

Der ungefähr halb so große beschleunigende Effekt beim Dimethylformamid (Tab.17) im Vergleich zum Methanol ist dadurch zu erklären, daß einerseits Dimethylformamid auf

Grund seiner mesomeren Strukturen wesentlich größere Donatoreigenschaften als Methanol besitzt, aber andererseits liegen beim Methanol Wasserstoffbrückenbindungen zwischen erster Koordinationssphäre und übrigen Lösungsmittel vor. Beim Acetonitril ist, wie ausgeführt wurde, für den Solvatmolekülaustausch nur die Eigenschaft der Bindung Nickelion-Donoratom entscheidend.

Die Unterschiede im Donatorverhalten zwischen dem Rhodanidion und Acetonitril sind sicher geringer als zwischen Methanol und dem Rhodanidion. Acetonitril vermag aber keine starken Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Somit finden im Gegensatz zum Methanol keine wesentlichen Wechselwirkungen mit der zweiten Koordinationsschale statt. Aus Gründen, die bereits dargelegt wurden, ist deshalb die ungefähr gleiche beschleunigende Wirkung beim Methanol und Acetonitril einzusehen.

Der Austausch vom Dimethylsulfoxid wird nach Tab. 17 nur sehr wenig beeinflusst. Dies ist dadurch zu verstehen, daß hier ein Solvatmolekül mit starken Donoreigenschaften vorliegt, bei dessen Austausch zusätzlich Assoziation mit dem übrigen Lösungsmittel eine Rolle spielt.

Beim Äthanol dürfte die geringe beschleunigende Wirkung auf sterische Effekte zurückzuführen sein. Da bei ihm die Koordinationsschale aufgeweitet ist, kann eine Dehnung, die sich in der Aktivierungsenergie niederschlägt, leicht vonstatten gehen, ohne daß die Elektronendichte am Nickelion eine große Rolle spielt. Die beim Äthanol dargelegte Argumentation könnte unter Umständen auch beim Dimethylsulfoxid von Bedeutung sein.

Aminstickstoff wie im N-Methyläthylendiamin, wo im Gegensatz zum N,N'-Dimethyläthylendiamin keine sterischen Effekte eine Rolle spielen, beschleunigen

nigt den Methanolaustausch um mehr als den Faktor 100. Die Wirkung vom N-Donatoratom, wenn es mit einer Doppel- oder Dreifachbindung verknüpft ist, ist auf Grund der verschiedenen Hybridisierung geringer. Dieser Sachverhalt wurde auch bei eigenen Untersuchungen über die beschleunigende Wirkung von Dipyridil gefunden. Das Chloridion, das im Gegensatz zum Rhodanidion seine Ladung nicht über mehrere Atome delokalisieren kann, beschleunigt den Methanolaustausch wesentlich stärker, nämlich um den Faktor 230 (12).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rhodanid-
abspaltung vom ungeladenen $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -Komplex sind nach Tab. 17 nicht besonders überraschend, bis auf den Wert beim Lösungsmittel Äthanol. Die Dielektrizitätskonstante ist als makroskopische Größe kein besonders guter Parameter für das kinetische Verhalten von Komplexen. Man sollte aber erwarten, daß die Geschwindigkeit der Abdissoziation des SCN^- vom $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ beim Lösungsmittel Äthanol kleiner sein sollte als beim Methanol. Das Umgekehrte ist aber der Fall. Dieser Sachverhalt ist nur sehr schwer zu verstehen. Ein Deutungsversuch ist vielleicht darin zu sehen, daß die koordinierten Rhodanidionen, für die keine sterische Hinderung auf Grund der linearen Molekülform existiert, sich sehr stark an das Nickelion nähern können. Die Folge davon ist, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante eines Rhodanidions sehr stark von den Donatoreigenschaften des anderen abhängt. Der Grund für die hohe Dissoziationsgeschwindigkeit wäre also in der starken labilisierenden Wirkung des koordinierten Rhodanidions zu sehen.

Die gemessenen Aktivierungsparameter sind auf Grund des kleinen untersuchten Temperaturintervalls sehr ungenau. Hervorzuheben sind nur die Aktivierungsentropien, die für den Assoziationsprozeß positiv sind

und für den Dissoziationsprozeß negativ, wie sinnvollerweise zu erwarten ist, Die Messungen im Äthanol sind in diesem Fall auszuschließen, da nur zwei Meßpunkte vorhanden sind. Eine weitere Stütze für die Zuordnung der beiden Relaxationszeiten für das $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ im Dimethylformamid sind die Werte der Aktivierungsentropien.

Die Aktivierungsentropie für die Dissoziation des Rhodanidions vom ungeladenen Komplex ist wesentlich stärker negativ als vom einfach positiv geladenen. Dies ist leicht zu verstehen, da der Übergang von einem ungeladenen Teilchen zu einem einfach geladenen eine wesentlich stärkere Umstrukturierung des Lösungsmittels verursacht als der Übergang von einem einfach geladenen Teilchen zu einem zweifach geladenen.

In den Lösungsmitteln Methanol und Dimethylformamid können nicht nur die Geschwindigkeitskonstanten für die zweite Bildungsstufe sondern auch die für die erste Bildungsstufe angegeben werden. Es kann nun geklärt werden, worauf die größere Komplexbildungskonstante für die erste Stufe beruht. Die Assoziationsgeschwindigkeitskonstanten setzen sich aus der elektrostatischen Assoziationskonstanten und der Austauschgeschwindigkeit der Solvatmoleküle zusammen. Beim Methanol und Dimethylformamid kompensieren sich, wie aus Tab.17 ersichtlich ist, die zwei Effekte, nämlich Verminderung der elektrostatischen Assoziationskonstanten und Beschleunigung des Solvataustausches, so daß die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten für die erste und zweite Stufe ungefähr gleichgroß sind. Der Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten beruht auf der verschiedenen Größe der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten. Beim Dimethylformamid lassen sich über einen größeren Konzentrationsbereich deshalb zwei Relaxationszeiten bequem messen, da die beiden Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation sich nur um den Faktor 40 un-

terscheiden, wogegen beim Methanol der Unterschied 300 beträgt. Beim Methanol ist der große Unterschied aber nicht nur auf elektrostatische Gründe zurückzuführen, da das am Ni-Ion koordinierte Rhodanidion sicher nicht nur den Methanolaustausch beschleunigt sondern auch die Rhodanidionenabspaltung. Ein Hinweis dafür ließ sich durch die Untersuchung von Nickelrhodanid in Methanol unter dem Zusatz von äquimolaren Mengen von N,N'-Dimethyl-äthylendiamin gewinnen. Es zeigte sich, daß sowohl der Methanolaustausch als auch die Rhodanidabspaltung ungefähr um den Faktor 40 beschleunigt wird.

IV. Experimenteller Teil.

IV.1. Elektrochemische Messungen.

Alle Operationen wurden unter nachgetrocknetem Reinstickstoff ausgeführt. Um Schliff-Fett zu vermeiden, wurden alle Glasverbindungen mit Teflonmanschetten gedichtet und Durchlaßhähne, die mit Lösung in Berührung kamen, waren alle aus Teflon.

Chemikalien:

Methanol (p.a. Merck) wurde unter Stickstoff über Magnesiumspänen in einer Umlaufapparatur destilliert. Ammoniumrhodanid (p.a. Merck) wurde aus absolutem Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum einige Stunden bei 50°C getrocknet. $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Fluka) verliert bei 70°C im Hochvakuum das letzte Mol Kristallwasser und ist ohne weitere Reinigung verwendet worden. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, von der Firma Schuchardt bezogen, erwies sich in der Reinheit als ungeeignet. Es wurde deshalb durch Einwirkung von

wäßriger HSCN-Lösung (6) auf Nickelcarbonat (Merck) gewonnen. Wäßrige HSCN-Lösung ist leicht zugänglich durch Eluieren von H^+ -Ionen, gebunden an einen stark sauren Kationenaustauscher (Merck) mit Ammoniumrhodanidlösung. Nickelrhodanid kann im Hochvakuum bei 120° vom Kristallwasser befreit werden.

Sämtliche Chemikalien erwiesen sich innerhalb der analytischen Fehlergrenze als stöchiometrisch.

Herstellung der Lösungen für die Titration:

Um ein rasches Einstellen des Potentials der Silberrhodanidelektrode zu gewährleisten, ist es notwendig, daß die Lösungen mit Silberrhodanid gesättigt sind. Zur Herstellung der Eichlösung wurde deshalb eine kleine Menge $AgClO_4$ in Methanol gelöst und mit überschüssigem Ammoniumrhodanid versetzt. Die eingewogenen Salze mußten so dosiert werden, daß die entstandene Lösung etwa 10^{-4} molar an SCN^- war. Vom festen Silberrhodanid wurde nach einem Tag mittels einer Stickstoff-Fritte abgesaugt.

Zur Herstellung der Nickelperchloratlösung, die eine kleine Menge SCN^- -Ionen enthielt, wurde $Ni(SCN)_2$ in wenig Methanol gelöst und mit überschüssigem $AgClO_4$ versetzt. Der $AgClO_4$ - Überschuß wurde verwendet, um eventuell anwesende Sulfidspuren, die von der Trocknung herkommen könnten und die Elektrode vergiften würden, zu entfernen. Nach eintägigem Stehen wurde die Lösung filtriert, mit Methanol verdünnt und mit einer geringen, überschüssigen Menge von Ammoniumrhodanid versetzt. Nach Filtration konnte die Lösung verwendet werden.

Herstellung der Elektroden:

Die Form der Elektroden ist aus Abb.17 zu ersehen. Es wurde Silberdraht vom Durchmesser 1 mm verwendet, der mit einer Teflondichtung an einem Glasrohr befestigt wurde. Der Silberdraht wurde mit mäßiger

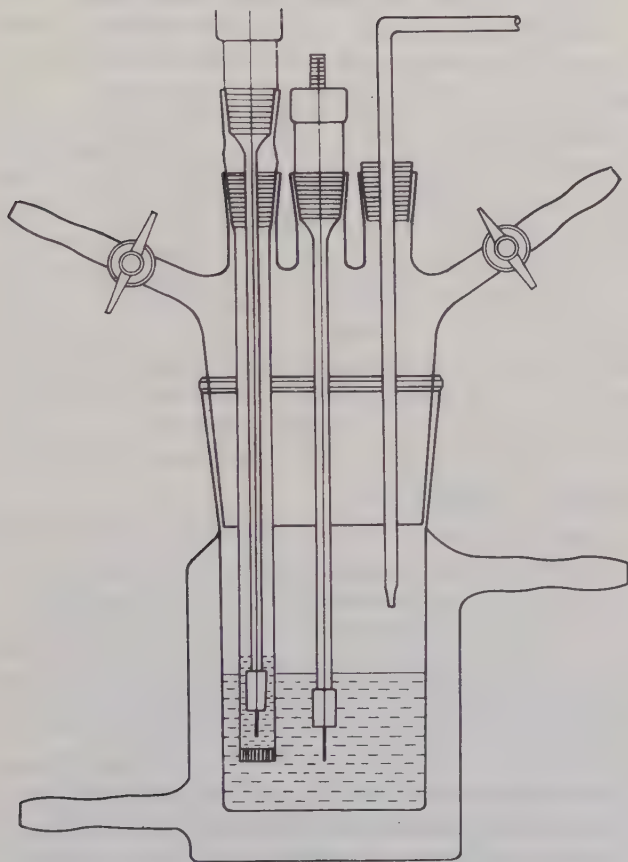


Abb.17: Thermostatierbares Titrationsgefäß
mit der benutzten Elektrodenkombi-
nation

Kraft durch die Bohrstelle im Teflon hindurchgepreßt und das Teflonteil über das Glasrohr gezogen. In dem benötigten Zeitraum erwiesen sich alle Verbindungen als flüssigkeitsdicht.

Die anodische Beschichtung des Silbers wurde in einer 0,2m KSCN-Lösung mit dem Zusatz von 0,06m HClO_4 unter Stickstoff ausgeführt. Die Stromstärke betrug 0,25 mA, wobei der Silberdraht 1 cm lang war. Die gebildete Silberrhodanidschicht wurde kathodisch bei der gleichen Stromstärke wieder abgebaut und anschließend anodisch aufgebaut. Dieser Vorgang ist anschließend noch einmal wiederholt worden. Durch diese Verfahren wird erreicht, daß die Silberrhodanidschicht porös ist und sich dadurch das Potential verhältnismäßig rasch einstellt.

Nach der Beschichtung wurden die Elektroden in einer ungefähr 10^{-3} m methanolischen Ammoniumrhodanidlösung einen Tag bis zur Messung aufbewahrt.

Durchführung der Messungen:

Die Art des verwendeten Titrationsgefäßes ist aus Abb.17 zu ersehen. Es wurde je eines für die Eichmessung und die Titration der $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung verwendet. Die Elektrodenkombination ist natürlich jedesmal die gleiche. Die Indikatorelektrode taucht direkt in die Lösung, während die Vergleichselektrode durch ein Rohr mit Diaphragma (G 5) getrennt ist. Die Vergleichselektrode befindet sich in methanolischer Lösung, deren Ionenstärke auch auf $3 \cdot 10^{-2}$ mit NaClO_4 eingestellt ist. Die Rhodanidionenkonzentration betrug ungefähr $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. In das Rohr mit der Vergleichselektrode ist am oberen Ende eine kleine Öffnung angebracht, um Druckausgleich zu ermöglichen.

Bei der Eichung wurde die oben beschriebene Eichlösung vorgelegt, die notwendige Menge NaClO_4 hinzugefügt und aus einer Kolbenbürette (Marke Ströhlein)

Ammoniumrhodanidlösung zugetropft. Anschließend wurde kurz gerührt, um die Homogenität der Lösung zu gewährleisten. Die Messung der Potentialdifferenz erfolgte mit einem Knick-mV-Meßgerät mit sehr hohem Eingangswiderstand. Zu der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde die Elektrodenanordnung in die Nickelperchloratlösung getaucht und wiederum Ammoniumrhodanidlösung hinzugetropft.

Vergleichbare Ergebnisse konnten mit einer etwas abgeänderten Anordnung erzielt werden. Als Indikatorelektrode wurde ein elektrolytisch versilbertes Platinblech benutzt, das wiederum mit Silberrhodanid beschichtet wurde. Als Vergleichselektrode diente eine Kalomelelektrode mit LiCl in Methanol. Die eben beschriebene Silberelektrode hatte den Nachteil, daß sich das Potential verhältnismäßig langsam einstellte.

IV.2. Experimenteller Teil, kinetische Messungen:

Chemikalien:

Die Herstellung von wasserfreiem Methanol wurde bereits in Kap.IV1 beschrieben.

Äthanol:

Äthanol (p.a.Merck) wurde über Magnesiumspänen gerückflußt und anschließend destilliert (27).

Dimethylsulfoxid:

Dimethylsulfoxid (Merck, für die Gaschromatographie) wurde mit Molekularsieben (Merck, 4 Å) getrocknet und anschließend einer fraktionierten Vakuumdestillation bei 18 Torr unterworfen (28).

Acetonitril:

Acetonitril (zur Synthese, Merck) wurde über Phosphorpentoxid gerückflußt, anschließend destilliert und noch einmal über wasserfreiem Na_2CO_3 rektifiziert, um Spuren von Phosphorsäure zu beseitigen.

Die letzten Wasserspuren wurden mit Molekularsieben (Merck, 3 Å) entfernt und anschließend wurde das Acetonitril einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen (27).

Dimethylformamid:

Dimethylformamid (Merck, zur Synthese) wurde über BaO bei Normaldruck rektifiziert und anschließend mit Molekularsieben getrocknet und erneut einer Fraktionierung bei 18 Torr unterworfen (16).

Cyclohexan:

Cyclohexan (p.a. Merck) wurde über Natriumdraht destilliert.

Alle Lösungsmittel wurden in Kolben mit seitlichen Hähnen aufbewahrt, so daß eine Entnahme unter strömenden Stickstoff mit Kolbenpipetten möglich war.

Die Herstellung von $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ wurde bereits in Kap. IV.1 beschrieben. NiCl_2 (p.a. Merck) und NiBr_2 (Schuchardt) ist bei 150°C im Hochvakuum getrocknet worden.

Beschreibung der Apparatur:

Die Drucksprungapparatur wurde nach dem von Strehlow (10) angegebenen Prinzip gebaut. Der Drucksprung wird durch das Bersten einer unter Druck stehenden Membran erzeugt. Als Indikationsmethode dient die Leitfähigkeitsmessung, wobei eine Wheatstone'sche Brückenschaltung benutzt wird. Dies ermöglicht die Verwendung einer Elektrolytlösung ohne Relaxationseffekt als Vergleichswiderstand, um den physikalischen Effekt zu eliminieren, der vorwiegend auf die Kompressibilität des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Auf Grund der guten Löslichkeit, wurde LiCl in dem jeweiligen Lösungsmittel verwendet.

Die Leitfähigkeitszellen (Abb.19) bestehen aus V4A-Stahltopfen, die in der Mitte durchgeschnitten sind und durch eine 1mm dicke Hostaflon-C-Scheibe getrennt sind. Die beiden Stahlhälften stellen die 2 Elektroden dar. Die Anordnung wurde geklebt und durch eine Verschraubung zusammengepreßt. Anschließend wurde der Innenraum der Elektrolytzelle ausgeschliffen. So war gewährleistet, daß die Elektrolytlösung nur mit den widerstandsfähigen Materialien Stahl und Hostaflon-C in Berührung kam. Das Füllen der Leitfähigkeitszellen geschah unter Stickstoff. Zu diesem Zweck wurde der Autoklav (Abb.18) mit einer Plexiglasscheibe verschlossen, in der eine Öffnung war, durch die die Zellen mittels einer Kolbenpipette gefüllt wurden. Anschließend wurden die Zellen, noch unter Stickstoff, mit einer 0,1 mm Polyäthylenmembran bedeckt und verschraubt.

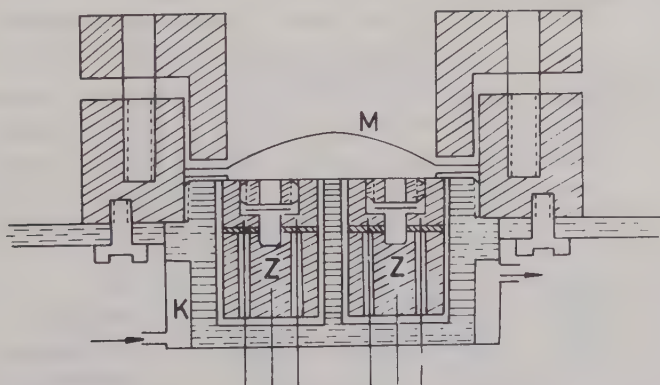
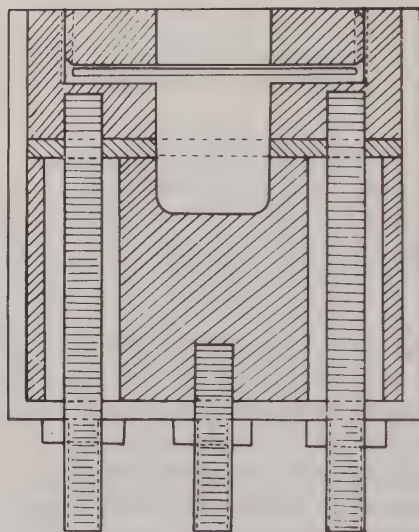


Abb.18: Autoklav

M= Messingmembran
Z= Elektrolytzellen
K= Kühlmantel

 Messing

 Stahl



▨ Messing

□ PVC

▨ V4A

▨ Hostaflon C

Abb.19:

Elektrolytzelle

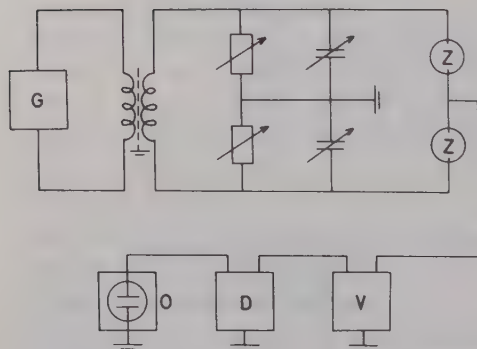


Abb.20:

G = Sender

V = Verstärker

D = Demodulator

O = Oszillograph

Der Autoklav wurde mit einer 0,1 mm Kupferbronze-membran verschlossen und der Drucksprung durch Einströmen von Stickstoff bei 20 atm ausgeführt.

Abb. 20 zeigt die Anordnung der Meßbrücke. Als Wechselstromquelle diente ein 100 kHz-Sender. Die zeitliche Widerstands- bzw. Spannungsänderung wurde nach dem Verstärken und Demodulieren auf einem Tektronix-Speicheroszillographen beobachtet.

Der Sender und der Verstärker wurden selbst gebaut. Die Schaltbilder sind auf Abb. 21 und Abb. 22 zu sehen. An den Sender und an den Verstärker müssen besondere Anforderungen gestellt werden. Der Sender muß extrem oberwellenfrei sein. Dies ist durch einen Filterkreis in der Vorstufe und einen abgeglichenen Übertrager erreicht worden. Der Verstärker muß einen hohen Eingangswiderstand besitzen, der wesentlich größer als die Elektrolytwiderstände sein muß. Diese Eigenschaft bedingt die Verwendung eines Feldeffekttransistors in der Eingangsstufe. Um die in der Brücke entstehenden Oberwellen zu unterdrücken, war ein frequenzabhängiger Verstärkungsgrad notwendig.

Dieses Problem wurde am besten durch eine frequenzabhängige Gegenkopplung gelöst, wobei sich die verhältnismäßig große Bandbreite des Verstärkers als günstig erweist, da sie eine schnelle Einschwingzeit bedingt.

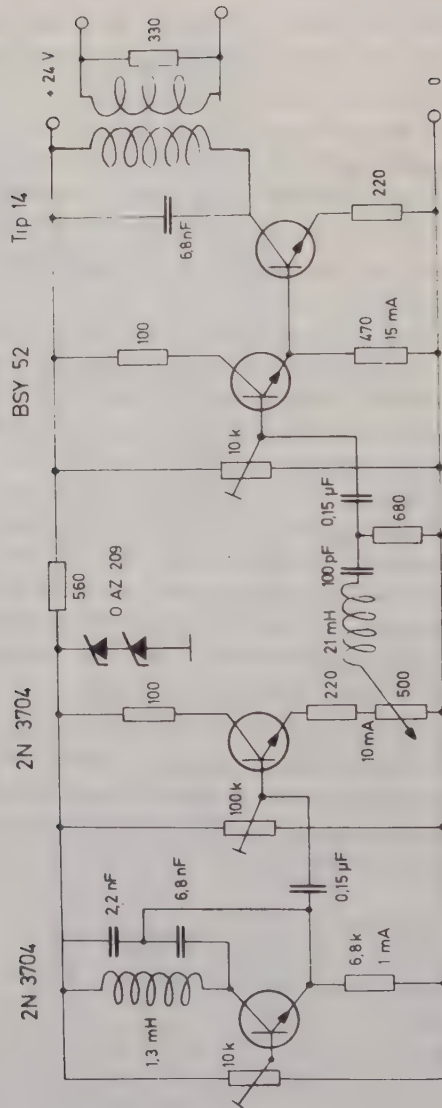


Abb. 21: Schaltbild des 100 kHz-Senders

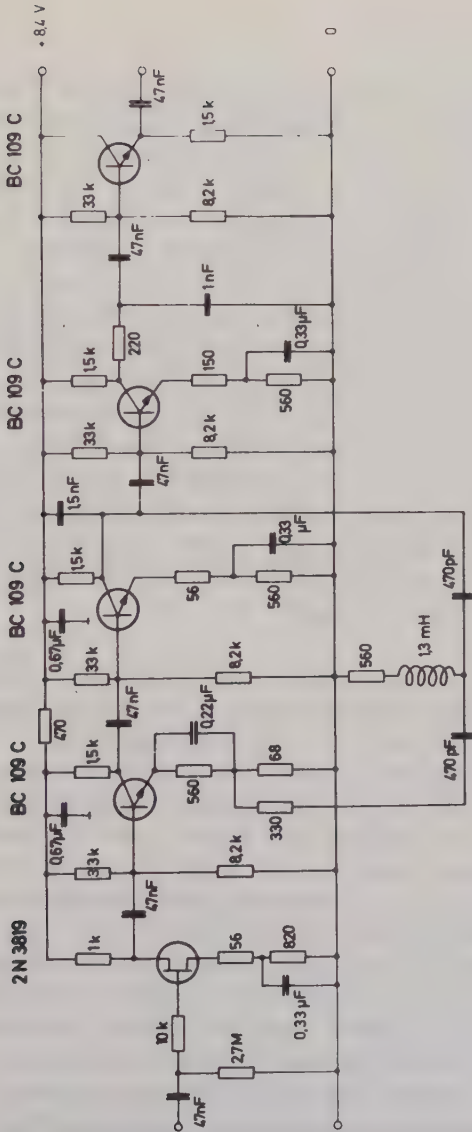


Abb. 22: Schaltbild des Verstärkers

V. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik von Nickelrhodanid in nichtwäßrigen, polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Acetonitril mit Hilfe einer Drucksprungapparatur untersucht. Besonders eingehend ist die Komplexbildungsreaktion in Methanol studiert worden, wobei außer den kinetischen Messungen Gleichgewichtsbestimmungen für die erste und zweite Bildungsstufe mit Hilfe einer Konzentrationskette aus Silberrhodanidelektroden durchgeführt worden sind. Die aus den kinetischen Untersuchungen resultierende Gleichgewichtskonstante für die zweite Bildungsstufe, erwies sich in guter Übereinstimmung mit dem thermodynamisch erhaltenen Wert. Weiterhin konnte sichergestellt werden, daß höhere Koordination zu anionischen Komplexen nicht erfolgt.

Es wurden für den Komplex Nickelrhodanid in Methanol ebenso wie für denselben in Dimethylformamid, dort aber nur auf Grund von Messungen mit der Drucksprungapparatur alle vier Geschwindigkeitskonstanten für die erste und zweite Bildungsstufe angegeben. Es stellte sich heraus, daß die stärkere Komplexbildung für die erste Stufe auf einem kleineren Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation beruht. Bei den drei anderen Lösungsmitteln Dimethylsulfoxid, Äthanol und Acetonitril wurde nur eine Relaxationszeit gemessen, die der zweiten Bildungsstufe zugeordnet wurde. Aus den Geschwindigkeitskonstanten für den Assoziationsprozeß von NiSCN^+ mit SCN^- wurde durch Vergleich mit den Solvataustauschgeschwindigkeitskonstanten am reinen Nickelion-Lösungsmittel-Komplex die beschleunigende Wirkung des Rhodanidions auf den Lösungsmittelaustausch angegeben.

Der Austausch von Methanol, Dimethylformamid und Acetonitril erfuhr im Gegensatz zum Äthanol und Dimethylsulfoxid eine starke Beschleunigung. Dieses Ergebnis konnte plausibel gemacht werden, wenn man annimmt, daß für den Solvataustausch nicht nur die Eigenschaften der Bindung zwischen Nickelion und Donatoratom des Liganden eine Rolle spielen sondern auch die sterische Hinderung der koordinierten Lösungsmittelmoleküle untereinander, als auch die Wechselwirkung der ersten Solvathülle mit dem übrigen Lösungsmittel. Die kinetischen Eigenschaften eines Komplexes sind also nicht vollständig zu verstehen, wenn nur die isolierten Komplexe, bestehend aus dem Zentralion und der oktaedrischen oder einer anderen symmetrischen Koordinationshülle betrachtet werden.

Literaturverzeichnis

- (1) G.Czerlinski und M.Eigen, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, 652 (1959).
- (2) M. Eigen und K.Tamm, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 66, 93 (1962).
- (3) R.M.Fuoss, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5059 (1958).
- (4) R.G.Pearson und P. Ellgen, Inorg.Chem. 6, 1379 (1967).
- (5) Z.Luz und S.Meiboom, J.Chem.Phys. 40, 2686 (1964).
- (6) G. Brauer, "Handbuch der Präparativen-Anorganischen-Chemie", 2.Auflage, Ferdinand Enke Verlag (1962), 2. Band, S.1355.
- (7) H.L.Schläfer und G.Gliemann, "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, (1967), S.184 ff.
- (8) H.L.Schläfer, "Komplexbildung in Lösung", Springer-Verlag, (1961), S.74 ff.
- (9) R.A.Robinson und R.H.Stokes, "Electrolyte Solutions" 2nd Ed., Butterworths, (1959), S.229.
- (10) H.Strehlow und M.Becker, Z.Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, 457 (1959).
- (11) G.W.Castellan, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges. phys. Chem. 67, 898 (1963).
- (12) Z. Luz, J.Chem. Phys. 51, 1206 (1969).
- (13) L.W.Harrison und T.J.Swift, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (14) F.A. Cotton und R. Francis, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2986 (1960).
- (15) H.Hoffmann und E.Yeager, XI.I.CCC. meeting in Haifa, Israel.
- (16) N.A. Matwiyoff, Inorg.Chem. 5, 788 (1966).
- (17) F. Basolo und R.G.Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc. (1967), S.19 ff.

- (18) F.L.Dickert, Diplomarbeit, U.Erlangen (1967).
- (19) Z.Luz und S. Meiboom, J.Chem.Phys. 40, 1066 (1964).
- (20) I.T.Oiwa, J.Phys.Chem. 60, 754 (1956).
- (21) R.K.Steinhaus und D.W.Margerum, J.Amer.Chem. Soc. 88, 441 (1966).
- (22) T.J.Swift und R.E.Connick, J.Chem.Phys. 37, 307 (1962).
- (23) S.Blackstaffe und R.A.Dwek, Mol.Phys. 15, 279 (1968).
- (24) D.K.Ravage, T.R.Stengle und C.H.Langford, Inorg. Chem. 6, 1252 (1967).
- (25) A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company, (1968), S.333 ff.
- (26) V.Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Springer-Verlag, (1968) S. 126 ff.
- (27) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, (1964), S. 577 ff.
- (28) D.Martin, A.Weise und H.J.Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967).

Lebenslauf.

Am 9. August 1943 wurde ich, Franz L. Dickert, in Breslau geboren. Meine Eltern sind der Bauamtmann Johannes Dickert und seine Ehefrau Hildegard, geb. Herzig.

Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Nürnberg und anschließend die Oberrealschule an der Löbleinstraße zu Nürnberg, wo ich im Sommer 1962 die Reifeprüfung ablegte. Im November des gleichen Jahres begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Chemie und erhielt dort im September 1967 das Diplom. Meine Diplomarbeit, "Die Kinetik der Assoziation von Nickelacetat in Methanol, Methanol - Wasser und Methanol - Cyclohexan" führte ich am Institut für Physikalische Chemie bei Herrn Professor Dr. W. Jaenicke aus. Seit April 1969 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg angestellt.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
